

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 870**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2011 E 11730261 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2595729**

54 Título: **Óxido conductor mixto tolerante al CO₂ y su utilización para la separación de hidrógeno**

30 Prioridad:

19.07.2010 DE 102010027645

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

14.12.2015

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (33.3%)
52425 Jülich, DE;
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
(33.3%) y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MEULENBERG, WILHELM, ALBERT;
IVANOVA, MARIYA;
BUCHKREMER, HANS, PETER;
STÖVER, DETLEV;
ALFARO, JOSÉ, MANUEL, SERRA y
ESCOLÁSTICO, SONIA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 553 870 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

Óxido conductor mixto tolerante al CO₂ y su utilización para la separación de hidrógeno

- 5 La invención se refiere a un óxido conductor mixto tolerante al CO₂, que es especialmente adecuado para su utilización como membrana para la separación de hidrógeno o como electrodo de celda combustible, también a altas temperaturas.

Estado de la técnica

- 10 Las cerámicas de óxido impermeables, que presentan una conductividad tanto para protones como para electrones, se denominan como conductores electrónico/protónico de forma mixta (mixed protonic electronic conductor = MPEC).

- 15 Los materiales MPEC se conocen de muchos ámbitos de la técnica de materiales y se utilizan por ejemplo en la fabricación de membranas cerámicas impermeables. Tales membranas pueden utilizarse por ejemplo como electrolito sólido en un célula de combustible de óxido sólido conductora de protones (Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cell = PC-SOFC), como componente de electrodo en una célula de combustible de óxido sólido conductora de protones, independientemente del tipo de electrolito, en sistemas para la separación selectiva de gases, especialmente separación de hidrógeno, o también en la petroquímica.

Cuando se establece una diferencia de presión parcial a ambos lados de una membrana MPEC de este tipo, tiene lugar al mismo tiempo un transporte de protones y electrones en la misma dirección. Este principio de transporte en la materia sólida abre algunas ventajas en la aplicación práctica de tales membranas en diferentes procesos.

- 25 Junto a la utilización en un reactor de membrana, por ejemplo, para una hidrogenación parcial mediante flujo de hidrógeno controlado, se abre un campo de aplicación nuevo e innovador en el ámbito de la pre-combustión de centrales eléctricas en las que se transforma el concepto de separación de CO₂. Con ayuda de esta tecnología puede generarse de manera efectiva hidrógeno de alta pureza, que por ejemplo, puede utilizarse directamente en celdas de combustible o automóviles. Al mismo tiempo con estos conceptos se hace posible una separación de CO₂, que en considerado como uno de los mayores retos en el ámbito de la tecnología del medio ambiente. El concepto de pre-combustión comprende varias etapas de procedimiento, especialmente la oxidación parcial de un combustible fósil (metano, gas natural o carbón) a gas de síntesis (CO + H₂), la reacción de Shift de agua-gas (WGS), mediante la que se minimiza el contenido en CO en un gas de síntesis y al mismo tiempo el contenido en H₂ se aumenta, y la separación de CO₂/H₂ mediante una membrana MPEC.

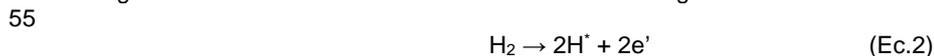
Cuando un lado de una membrana cerámica impermeable de este tipo se expone a una atmósfera que presenta vapor de agua se generan protones mediante la adsorción disociativa del agua, seguido de la reacción Kröger-Vinck:



Con ello, la presencia de sitios vacantes de oxígeno, que se hidrogenan mediante la reacción, desempeña un papel importante para la implantación de protones en la red cristalina oxidica.

- 45 La adsorción disociativa del agua en la membrana comprende a este respecto las siguientes etapas parciales: a) las moléculas de agua se fragmentan en grupos hidroxilo (OH⁻) y protones (H⁺), b) los grupos hidroxilo (OH⁻) se absorben en sitios vacantes de iones oxígeno (V₀^{**}), que presentan una carga doblemente positiva, c) protonación de la red de iones de óxido. Ya que durante este proceso no se generan electrones libres, la membrana que actúa fundamentalmente como conductor de electrones puede operarse de manera ventajosa en condiciones húmedas.
- 50 Esta propiedad hace atractiva a una membrana de este tipo, por ejemplo, para su utilización como electrolito más denso en un PC-SOFC.

Cuando un lado de una membrana cerámica impermeable de este tipo se expone a una atmósfera rica en hidrógeno se generan mediante la reacción de oxidación del hidrógeno



junto a la producción de protones también electrones libres. Estos protones se incorporan a continuación en la red de óxido, al protonar los iones óxido de la red.

- 60 Los protones en la estructura se denominan también defectos intersticiales (H_i⁺), aunque sus posiciones no se encuentran en posiciones intersticiales de acuerdo con la ordenación, sino en la nube de electrones de los iones óxido "huéspedes".

- 65 En un material conductor mixto de protones y electrones son portadores de carga tanto los protones como los electrones y contribuyen con ello a la conductividad total del material. La conductividad total σ_{tot} se compone a este

respecto de las contribuciones de la conductividad de protones σ_{H^+} y la conductividad electrónica σ_e :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{H^+} + \sigma_e \quad (\text{Ec. 3})$$

5 La conductividad total del material igual que la conductividad iónica puede medirse directamente. La conductividad electrónica puede proporcionarse por cálculo mediante resta de la conductividad iónica del total de conductividad.

10 Para describir las conductividades parciales de un material se introduce el así llamado número de transporte. Este número de transporte puede determinarse para cada portador de carga. Los números de transporte para protones y electrones se definen como:

$$t_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{tot}} \quad \text{y} \quad t_{e^-} = \frac{\sigma_{e^-}}{\sigma_{tot}} \quad (\text{Ec.4})$$

La conductividad de los protones es a este respecto proporcional a su carga z , su concentración c , su movilidad μ , así como a sus coeficientes de difusión D :

$$\sigma_{H^+} = z F c_{H^+} \mu_{H^+} = \frac{z^2 F c_{H^+} D_{H^+}}{kT} \quad (\text{Ec. 5})$$

Para satisfacer los requisitos de neutralidad electrónica en la red cristalina tienen que crearse electrones adicionales o huecos de electrones. Los electrones y los protones se desplazan en la misma dirección.

20 La permeabilidad (permeación) del hidrógeno a través de una membrana de cerámica impermeable es proporcional a la conductividad "ambivalente", estableciéndose en lugar de la conductividad iónica σ_i más bien la conductividad de protones σ_{H^+} . Con ello puede representarse como sigue la densidad de flujo de los protones a través de una membrana:

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{2F^2 L} \int_1^2 \sigma_{H^+} t_e d \ln p_{H_2} \quad (\text{Ec. 6})$$

30 Con motivo de la caída de la presión parcial a lo largo de la membrana MPEC los protones producidos mediante la reacción de oxidación de hidrógeno se mueven en la misma dirección a través de la membrana que los protones. A este respecto se combinan en el lado de la membrana que presenta la presión parcial de hidrógeno más reducida para producir H_2 .

35 En ambos casos anteriormente citados los protones se mueven dentro de las estructuras de la membrana fundamentalmente a través de saltos entre los iones óxido estacionarios "hospedados" (mecanismo Grotthuß). El segundo caso es importante para la forma de funcionamiento de una membrana MPEC.

La mayoría de los materiales MPEC examinados actualmente poseen la estructura de la perovskita (ABO_3), pero también se investigan ahora la fluorita (AO_2), brownmillerita ($A_2B_2O_5$) o el pirocloro ($A_2B_2O_7$). En las perovskitas aparecen a este respecto composiciones de la forma $A'A''BO_3$ así como de la forma $A_2B'B''O_6$ y $A_3B'B''O_9$.

40 Ejemplos de las composiciones químicas de este tipo de perovskitas complejas para un transporte de oxígeno mejorado son $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$, $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ o $La_{1-x}Sr_xNiO_3$. Como ejemplos de materiales MPEC con alto flujo de oxígeno pero estabilidad escasa se citan en la bibliografía $La_{1-x}(Ca,Sr,Ba)_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ y $Ba(Sr)Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Como materiales MPEC con alta estabilidad pero bajo flujo de oxígeno, se citan frente a ellos $Sr(Ba)Ti(Zr)_{1-x-y}Co_yFe_xO_{3-\delta}$ y $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

45 Como materiales MPEC apropiados para aplicaciones de alta temperatura mejor examinados con una estructura de perovskita se han de citar además $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $SrZrO_3$. Los ceriatos y zirconatos son actualmente el estado de la técnica como materiales MPEC y muestran las más altas capacidades de conducción de protones en sistemas oxidicos.

50 Una clase muy bien investigada de los conductores mixtos de protones y electrones comprende las perovskitas parcialmente sustituidas, como por ejemplo $CaZrO_3$, $SrCeO_3$ y $BaCeO_3$, en las que la sustitución de cerio o circonio por cationes trivalentes provoca defectos de oxígeno y otros defectos de carga y así conducen a una conductividad mixta en mezclas de gases, que presentan oxígeno, hidrógeno y vapor de agua. Así, se conocen del documento US 2006/015767 A1 membranas a base de perovskita para la separación de hidrógeno, que comprenden por ejemplo $BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-a}$ o $SrZr_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-a}$ o $SrCe_{0.9-x}Ru_xO_{3-a}$ con respectivamente $x = 0,05$ a $0,8$.

Se han investigado intensamente en los últimos años cerámicas conductoras mixtas en su adecuación como membrana para la separación de oxígeno. Por ello podía suponerse que las membranas impermeables de cerámica de un conductor mixto de protones y electrones podían ser igualmente apropiadas como medio sencillo y efectivo para la separación de hidrógeno de gases de escape.

5 Por ello se investigaron junto a los materiales existentes de estructura perovskita un gran número de otras clases de materiales en su adecuación como membrana de separación de gases para una separación de H₂. Entre ellas se encuentran materiales con una estructura de fluorita, pirocloro, brownmillerita o también fergusonita.

10 Para su adecuación como membrana para la separación de hidrógeno se requiere que el material de membrana presente una capacidad conductora de protones y electrones suficiente, para así proporcionar una alta permeabilidad y selectividad para hidrógeno. Adicionalmente un material de este tipo debería presentar sin embargo también una alta actividad catalítica para la oxidación y desprendimiento de hidrógeno en la superficie límite sólido/gas. Por ejemplo las cerámicas impermeables de BaCe_{0,8}Y_{0,2}O₃ presentan una alta velocidad de permeación de hidrógeno.

15 Las membranas de alta temperatura para la separación de hidrógeno hacen posible la implementación de estrategias de pre-combustión en centrales de producción de energía, de modo que se pueden separar CO₂ e hidrógeno después de la reacción de Shift, y así producir una corriente de gases de escape de CO₂ húmedo que puede licuefactarse y almacenarse fácilmente. Además pueden utilizarse membranas de hidrógeno a altas temperaturas en reactores Shift de agua-gas, por ejemplo, en centrales IGCC (= Integrated Gasification Combined Cycle), y reactores de transformación de hidrocarburos.

20 Las membranas de alta temperatura para la separación de hidrógeno se basan por regla general en dos tipos de membranas, por un lado los metales permeables a hidrógeno, como por ejemplo deposiciones de paladio o Nb/Ta/V, o por otra parte, los óxidos conductores mixtos de protones y electrones, que son estables a las altas temperaturas en una atmósfera de hidrógeno. Condiciones de operación típicas comprenden temperaturas entre 400 y 900 °C, presiones entre 0,2 y 5 MPa (2 y 50 bar) así como un entorno que puede presentar muy altas concentraciones de agua y CO₂, así como pequeñas concentraciones de H₂S (normalmente de 5 a 200 ppm).

25 Las membranas conocidas hasta ahora para la separación de hidrógeno con ayuda de metales permeables a hidrógeno presentan sin embargo algunas desventajas. Así la dirección de la operación por regla general está limitada a temperaturas por debajo de 450 °C. Las membranas metálicas no son rentables, especialmente con la utilización de Pd. La resistencia química de los metales, sobre todo frente a H₂S, que desventajosamente conduce a compuestos de sulfuro termodinámicamente estables, es baja. Otros metales, como por ejemplo Nb, V o Ta, se oxidan ya a temperaturas moderadas de hasta 300 °C por contacto con el oxígeno.

30 En las membranas hasta ahora conocidas para la separación de hidrógeno de óxidos conductores mixtos de protones y electrones (ceriatos y circoniatos) se ha demostrado como desventajosa la estabilidad química y mecánica especialmente reducida en condiciones reductoras como se presentan en el funcionamiento para la separación de hidrógeno. Además la alta resistencia del núcleo y las altas temperaturas de fabricación tienen por efecto una limitación en la aplicación práctica de estas perovskitas.

35 El fin del desarrollo del material estaba en generar mediante sustitución de la posición A y/o B en la estructura de perovskita ABO₃ con cationes de valencia más baja, centros defectuosos para una alta conducción de iones oxígeno y electrones.

40 Entre los diferentes óxidos conductores de protones, que también permanecen estables en atmósferas que contienen CO₂, se llevaron a cabo investigaciones por Shimura [1] y después también por Haugsrud [2] con Ln₆WO₁₂ con Ln = La, Nd, Gd y Er. Para La₆WO₁₂ no dopado se midió una conductividad de protones para hidrógeno húmedo de como máximo 3 a 5*10⁻³ S/cm a 850 °C y 5*10⁻³ S/cm a 900 °C. Para los materiales igualmente examinados dopados con calcio resultó para bajas temperaturas en los sistemas con Gd₆W₁₀O₁₂ y Er₆WO₁₂ un aumento de la conductividad iónica, en todo caso no para condiciones reductoras en torno a 900 °C. A altas temperaturas y altas presiones parciales de oxígeno o hidrógeno domina para todos los materiales la conductividad electrónica. De las investigaciones la tendencia se caracterizó porque tenía mayor peso la situación del defecto en la que los aceptores Ca_{Ln} –se compensan en carga mediante sitios vacantes de oxígeno y/o protones. En el hidrógeno húmedo por debajo de 900 °C la conductividad electrónica parece ser el factor limitante, mientras que por encima de 900 °C la conductividad electrónica tiene claramente mayor peso, teniendo un efecto limitante la conductividad iónica.

45 Alternativamente al material base La_{5,8}WO_{11,7} fueron investigados por Shimura [1] también dos materiales dopados en la posición A con radio iónico más pequeño que el La³⁺(La_{0,93}Zr_{0,06})_{5,8}WO_{11,9} y (La_{0,9}Nd_{0,1})_{5,8}WO_{11,7}.

50 Mientras una sustitución parcial del lantano por Ca condujo a una separación de fases, las muestras dopadas con Zr o Nd se presentaron en una fase. Por encima de 800 °C los materiales dopados mostraron una conductividad eléctrica más reducida que el Material base La_{5,8}WO_{11,7}.

Además fue investigada por Yoshimura et al. [3] la conductividad eléctrica del sistema pseudobinario $\text{CeO}_2 - \text{La}_6\text{WO}_{12}$. La conductividad máxima se consiguió a aproximadamente 90 % en moles de CeO_2 con $1,1 \cdot 10^{-3}$ S/cm a 500 °C y con $4,4 \cdot 10^{-3}$ S/cm a 600 °C. El valor más bajo para la conductividad se halló para una composición con un 10 % en moles de CeO_2 .

5 R. Hausgrud et al., "Effects of proton and acceptor substitution on the electrical conductivity of $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008), p. 1758-1765 divulga materiales de la fórmula estructural $\text{La}_{1-x}\text{W}_{1/6}\text{O}_2$ ($x=0, 0,005, 0,05; y= 0,05, 0,1$).

10 R. Hausgrud, "Defects and transport properties in LnWO_{12} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$), Solid State Ionics, 178 (2007), p. 555-60 divulga igualmente perovskitas sustituidas en el sitio A de la fórmula nombrada en el título.

15 EP-A 048 613 divulga óxidos de perovskita de la fórmula ABO_3 , siendo A = Ba, Ca, Mg o Sr y siendo B = C_{1-x}M_x , y siendo M = Eu o Tb, y su utilización en procesos de separación de hidrógeno como por ejemplo en celdas de combustible.

Objetivo y solución

20 El objetivo de la invención es proporcionar un material para una membrana de alta temperatura para la separación de hidrógeno que supere por lo menos algunas de las desventajas expuestas del estado de la técnica. Además es el objetivo de la invención poner a disposición un proceso de fabricación para un material de este tipo.

25 Los objetivos de la invención se resuelven mediante un material de acuerdo la reivindicación principal y mediante un procedimiento de fabricación de acuerdo con las reivindicaciones dependientes. Pueden deducirse configuraciones ventajosas del material así como del proceso de fabricación de las reivindicaciones que hacen referencia a ello.

Descripción de la invención

30 Las cerámicas oxídicas impermeables tanto con conducción de iones oxígeno como de electrones se denominan conductores mixtos (mixed protonic electronic conductor = MPEC). Un material MPEC presenta intrínsecamente tanto propiedades conductoras de iones, especialmente iones oxígeno o propiedades conductoras de protones como también propiedades conductoras de electrones, que normalmente se mueven en el mismo orden de magnitud o como máximo se diferencian en aproximadamente un orden de magnitud.

35 En el marco de la invención se halló un material oxídico con conductividad mixta mejorada, estabilidad química mejorada así como propiedades de sinterizado mejoradas, que puede utilizarse especialmente como material para una membrana de separación de hidrógeno a altas temperaturas.

40 El material de acuerdo con la invención se basa en un material con la composición $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$, con $\text{Ln} = (\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})$ con un defecto de estructura de fluorita, en el que pueden obtenerse propiedades ventajosas mediante una sustitución definida de los cationes en los sitios A y B o solo en el sitio B.

45 En el material de acuerdo con la invención el metal lantánido en el sitio A se encuentra parcialmente sustituido por al menos otro metal con un radio iónico parecido y un grado de oxidación entre +2 y +4. Como elementos de sustitución son especialmente apropiados junto con los metales del mismo periodo (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Yb) también Ca, Mg, Sr, Ba, Th, In o Pb.

50 Adicionalmente o exclusivamente el catión metálico de wolframio en el sitio B está sustituido parcialmente por al menos otro elemento metálico con un radio iónico parecido y un grado de oxidación entre +4 y +6.

De acuerdo con la invención el material conductor mixto presenta la siguiente composición (en estado anhidro)



55 con

Ln = elemento del grupo (La, Pr, Nd y Sm),

A = al menos un elemento del grupo (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Yb, Ca, Mg, Sr, Ba, Th, In, Pb),

B = al menos un elemento del grupo (Mo, Re, U, Cr, Mn, Nb),

60 $x = 0$ o $x = 1$ y $0 < y < 0,5$,

y $1,00 \leq z \leq 1,25$ y $0 \leq \delta \leq 0,3$.

65 Según la composición elegida de los cationes metálicos en el material, es decir la sustitución en el sitio A y B o solo en el sitio B puede resultar una desviación de la estequiometría δ de hasta 0,3. Siempre que tenga lugar una sustitución en el sitio A o B mediante más de un catión los índices x e y y respectivamente, son válidos para el total de elementos de sustitución correspondientes.

Todos los materiales de acuerdo con la invención presentan una estructura de una fase que se basa en una estructura de fluorita. La fabricación de los materiales de acuerdo con la invención puede tener lugar, a este respecto, de maneras distintas.

- 5
- a) complejación-gelificación de cationes metálicos en una solución acuosa con disolvente orgánico y posterior calcinación / atemperado en aire a temperaturas entre 1100 °C y 1600 °C, según el material;
 - b) congelación de una solución acuosa que comprende los cationes metálicos con un reactivo formador de complejos, secado al vacío y calcinación / atemperado final en aire a temperaturas entre 1100 °C y 1600 °C, según el material;
 - 10 c) mezcla de precursores sólidos (óxidos, carbonatos, acetatos, etc.) de los diferentes metales, seguido de un tratamiento térmico a temperaturas entre 1100 °C y 1600 °C, según el material;
 - d) secado por pulverización o ionización por electropulverización de soluciones líquidas estabilizadas, que presentan los diferentes cationes metálicos, seguido de un tratamiento térmico a temperaturas entre 1100 °C y 15 1600 °C, según el material;
 - e) precipitación de una solución líquida, en la que se encuentran disueltos los diferentes cationes metálicos, secado y calcinación / atemperado final en aire a temperaturas entre 1100 °C y 1600 °C, según el material.

De acuerdo con la reivindicación 1 se deja que en el material de acuerdo con la invención $x = 0$ o $x = 1$.

Formas de realización especialmente ventajosas del material presentan como Ln = lantano o neodimio.

De acuerdo con la invención se han demostrado como especialmente apropiados los materiales con la fórmula general $Ln_6(W_{1-y}B_y)zO_{12-\delta}$. A este respecto se trata de tales formas de realización en las que existe una sustitución solo en el sitio B, es decir se selecciona $x = 0$ e $y > 0$.

Además se han demostrado como ventajosos materiales de acuerdo con la invención de fórmula general $Ln_5A(W_{1-y}B_y)zO_{12-\delta}$. A este respecto se trata de formas de realización en las que existe un dopaje en el sitio A con un contenido de $x = 1/6$ y además una sustitución del sitio B.

También aquí se han demostrado como apropiados especialmente los materiales que presentan Ln = Lantano y o neodimio y además como sustitución en el sitio A presentan a su vez lantano. Otras composiciones ventajosas se pueden deducir de la parte especial de descripción, en la que también se clarifican con más detalles las propiedades positivas por medio de los resultados de las investigaciones.

Aunque en la mayoría de los casos investigados en la fabricación de las muestras de material se utilizó un 10 % extra de wolframio, respectivamente, cationes en el sitio B, el material de acuerdo con la invención no está limitado a ello. El extra en la fabricación debe asegurar que el material solo exista en una fase.

La mejora de la conductividad de protones en los materiales de acuerdo con la invención se consigue porque en comparación con Ln_6WO_{12} mediante las sustituciones anteriormente citadas en el sitio A y B o solo en el sitio B se consigue una variación de la estructura, de la disposición de los iones o del número, respectivamente, disposición de los sitios vacantes de oxígeno. Estas variaciones influyen en condiciones de funcionamiento habituales por regla general en la concentración y la estabilidad, así como en la movilidad de los protones en el material oxidado en estado hidrogenado. En las condiciones de funcionamiento habituales como por ejemplo se prevén en simulaciones de procesos IGCC, se entiende: temperaturas entre 400 y 1000 °C, presión entre 0,1 y 5 MPa (1 y 50 bar), contenido en agua entre 0,3 y 50 % así como una atmósfera que comprende del 5 - 50 % de H_2 , 5 - 50 % de CO_2 así como 5 - 200 ppm H_2S .

La mejora de la conductividad electrónica se consigue por una parte mediante la estructura modificada, pero especialmente porque mediante la sustitución se incorporan cationes con diferentes grados de oxidación. Estos cationes de añaden en principio bien en la estructura dada y pueden modificar parcialmente el grado de oxidación en condiciones controladas; sin embargo no hasta la reducción completa hasta metal. A pesar de este cambio en el grado de oxidación de los cationes sustituidos no se producen con ello grandes cambios estructurales dentro del material oxidado, es decir ningún cambio en la simetría o estructura o alta expansión química. Con expansión química se entiende aquí el efecto de que el cambio en el grado de oxidación de los diferentes cationes metálicos puede conducir a un radio aumentado, que ensancha la red cristalina. Este efecto se provoca habitualmente mediante una variación de temperatura o un cambio en la atmósfera circundante. La oxidación que subyace al cambio en el estado de oxidación, respectivamente, la reducción del catión, debe a este respecto ocurrir de forma reversible. La variación en el grado de oxidación conduce ventajosamente a una reducción del espacio entre bandas, es decir de la distancia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción del material, y con ello también a un aumento de la conductividad electrónica.

El material de acuerdo con la invención anteriormente citado presenta, a causa de las propiedades, ventajas especiales en su utilización como membrana cristalina estanca a los gases, permeable a hidrógeno, para la separación de hidrógeno a temperaturas altas, especialmente en una central de producción de energía o también

como electrolito en una celda de combustible SOFC. Composiciones especialmente ventajosas, como por ejemplo $\text{Nd}_6\text{W}_0,6\text{Re}_0,5\text{O}_{12-8}$, muestran claramente muchas ventajas ya a moderadas temperaturas entorno a los 800 °C.

Parte especial de descripción

5 A continuación se explica la invención con más detalle por medio de algunos datos experimentales (tablas) y figuras, sin que tenga que tener lugar por ello una limitación del ámbito de protección.

10 La figura 1 explica esquemáticamente el proceso de la separación de hidrógeno en un reactor Shift de agua-gas. En la reacción de Shift de agua-gas se minimiza el contenido en CO en un gas de síntesis y al mismo tiempo se aumenta el contenido en H_2



$$\Delta H_{R298}^0 = - 41,2 \text{ kJ/mol}$$

15 Con adición de vapor de agua reacciona el CO de manera ligeramente exotérmica para producir CO_2 y H_2 . A través de una membrana selectiva, especialmente a través de una membrana MPEP se separa de la mezcla de gases de forma continua hidrógeno y con ello se desplaza la reacción hacia la derecha.

20 En la membrana conductora mixta de protones y electrones cristalizada se adsorbe disociativamente hidrógeno molecular en el lado rico en hidrógeno de la membrana y entra, con pérdida de electrones como protón en el material de óxido de la membrana MPEC. En el lado de reacción en el que domina una presión parcial de hidrógeno reducida se combinan los protones de nuevo a hidrógeno molecular y se entregan en la fase gaseosa.

A. Fabricación de materiales MPEC de acuerdo con la invención mediante la técnica Sol-Gel.

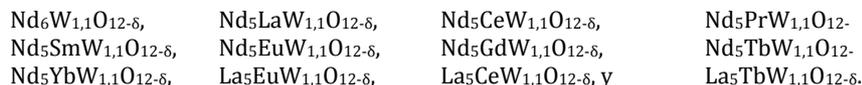
25 El método de fabricación aquí aplicado se basa en la formación de un complejo de citrato para conseguir iones estables que contienen wolframio y lantano en la solución. Los óxidos de lantano (por ejemplo, Nd_2O_3 , pureza del 99,9%) se disuelven en ácido nítrico concentrado caliente (65 % en volumen) en cantidades estequiométricas y el nitrato que se forma a través de ello se compleja con ácido cítrico en una relación molar de 1:2 (carga de cationes a ácido cítrico). Otra solución se prepara para los iones del sitio B (pureza > 99,5), utilizándose wolframato de amonio, heptamolibdato de amonio o nitrato de uranilo, y que se complejan igualmente con ácido cítrico (Fluka 99,5 %) en la misma relación molar. La complejación de metal se fortalece en ambos casos mediante un tratamiento térmico 1 hora a 120 °C. Ambas soluciones se neutralizan a continuación mediante adición controlada de hidróxido de amonio (32 % en peso) y se mezclan a temperatura ambiente (20 a 25 °C). La solución que se forma así se concentra poco a poco por calentamiento por etapas hasta 150 °C con agitación y a continuación se forma espuma, es decir se polimeriza y a continuación se seca la espuma que se forma. El producto formado de esta manera se calcina a continuación en aire para retirar impurezas de carbono y favorecer la cristalización del óxido mixto. El material cristalizado se calienta hasta 1150 o 1350°C.

40 Se debe contemplar todavía que para una consecución segura de la estabilidad de las fases en la fabricación se trabajó con un extra del 10 % en wolframio que en lo sucesivo se considerará a través de los parámetros correspondientemente. La relación de cationes del sitio A con respecto a cationes del sitio B se seleccionó siempre como 6:1,1.

45 De esta manera se fabricaron los siguientes materiales:

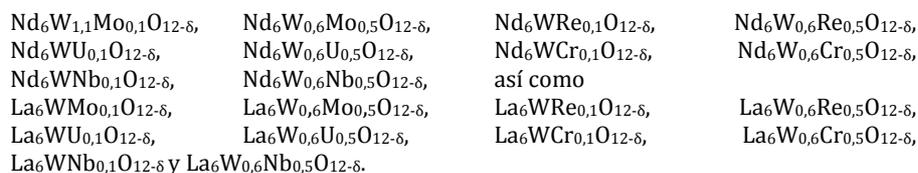
Grupo A (no de acuerdo con la invención; ejemplos comparativos): con sustitución en el sitio A (fórmula gen.: $\text{Ln}_5\text{AW}_{1,1}\text{O}_{12-8}$), con $x = 1/6$, $y = 0$, $z = 1,1$ y con $\text{Ln} = \text{La}$ o Nd y $\text{A} = (\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb})$.

En especial:



50 Grupo B: con sustitución en el sitio B (fórmula gen.: $\text{Ln}_6(\text{W}_{1-y}\text{B}_y)_{1,1}\text{O}_{12-8}$), con $x = 0$, $y = 0,455$ o $0,091$, $z = 1,1$, y con $\text{Ln} = \text{La}$ o Nd y $\text{B} = (\text{Mo}, \text{Re}, \text{U}, \text{Cr}, \text{Nb})$.

En especial:



55

Como tercer grupo se fabricaron materiales de acuerdo con la invención, en los que se hizo una sustitución tanto en el sitio A como en el sitio B (fórmula gen.: $Ln_5A(W_{1-y}B_y)_{1,1}O_{12-\delta}$), con $x = 1/6$, $y = 0,455$ o $0,091$, $z = 1,1$, y con $Ln = La$ y $B = (Mo, Re, U, Cr, Nb)$. En especial:

$La_5NdWMo_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5NdW_{0,6}Mo_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5NdWRe_{0,1}O_{12-\delta}$,
$La_5NdW_{0,6}Re_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5NdWU_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5NdW_{0,6}U_{0,5}O_{12-\delta}$,
$La_5NdWCr_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5NdW_{0,6}Cr_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5NdWNb_{0,1}O_{12-\delta}$,
$La_5NdW_{0,6}Nb_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5CeWMo_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5CeW_{0,6}Mo_{0,5}O_{12-\delta}$,
$La_5CeWRe_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5CeW_{0,6}Re_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5CeWU_{0,1}O_{12-\delta}$,
$La_5CeW_{0,6}U_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5CeWCr_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5CeW_{0,6}Cr_{0,5}O_{12-\delta}$,
$La_5CeWNb_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5CeW_{0,6}Nb_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5GdWMo_{0,1}O_{12-\delta}$,
$La_5GdW_{0,6}Mo_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5GdWRe_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5GdW_{0,6}Re_{0,5}O_{12-\delta}$,
$La_5GdWU_{0,1}O_{12-\delta}$,	$La_5GdW_{0,6}U_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5GdWCr_{0,1}O_{12-\delta}$,
$La_5GdW_{0,6}Cr_{0,5}O_{12-\delta}$,	$La_5GdWNb_{0,1}O_{12-\delta}$, y	$La_5GdW_{0,6}Nb_{0,5}O_{12-\delta}$.

5 Además se fabricaron como comparación muestras en forma de varilla de material $Ln_6W_{1,1}O_{1-\delta}$, con $Ln = La$ o Nd , que se calcinó durante 10 minutos a 900 °C y a 100 MPa se comprimió monoaxialmente. Las dimensiones en estado bruto fueron 40 x 5 x 4 mm³. Las muestras en forma de varilla se sinterizaron en aire durante 4 horas o a 1150 °C o a 1350 °C.

10 **B. Exámenes de la estructura**

Con ayuda de mediciones XRD puede examinarse la estructura de los materiales. Las mediciones se llevaron a cabo con un sistema difractómetro de rayos X de la compañía PANalytical. El sistema X'Pert Pro en conexión con un detector de alta velocidad X'Celerator se opera con un tubo de rayos X de cobre para producir radiación monocromática de Cu. Los patrones XRD se tomaron en el intervalo 2Teta entre 20° a 90° y se analizaron con ayuda del software X'Pert Highscore Plus (PANalytical).

20 Siempre que los materiales se calienten a diferentes temperaturas pueden reconocerse por comparación de los resultados cambios en la estructura a causa de la temperatura. Las figuras 2a a 2i y las figuras 3a a 3d muestran los resultados de las investigaciones estructurales.

Los materiales examinados de los grupos A y B anteriormente citados muestran una estructura de fluorita (figuras 2 y 3). Esto remite a la formación de una fase conductora de protones y la formación de los elementos dopados (A2 y B2) en la red de óxido.

25 Todavía no se ha informado en la bibliografía de una formación simultánea de dos o más elementos del sitio A y/o dos o más elementos del sitio B en el compuesto genérico A_6BO_{12} hasta el compuesto $La_{6-x}Zr_xWO_{12}$ de [1]

30 **C. Examen de la conductividad**

La determinación de la conductividad eléctrica tuvo lugar de manera estándar a través del método de las 4 puntas en las muestras sinterizadas rectangulares. Como medio de contacto se utilizaron pasta de plata y alambre de plata. Las mediciones tuvieron lugar en diferentes condiciones atmosféricas, como por ejemplo en argón e hidrógeno, respectivamente, a 20 °C y saturados con agua. La corriente constante se proporcionó con ayuda de una fuente de corriente programable (Keithley 2601), mientras la caída de tensión se detectó a lo largo de la muestra con ayuda de un multímetro (Keithley 3706). Para excluir efectos térmicos y para evitar respuestas no óhmicas se midió la tensión junto con la corriente en ambas direcciones, hacia delante y hacia atrás.

40 Los resultados de las investigaciones de la conductividad en los diferentes materiales de los grupos A y B anteriormente citados se deducen de las figuras 4a a 4i y 5a a 5g. Muestran la mejora de la conductividad total de los materiales de acuerdo con la invención en argón húmedo y atmósfera de hidrógeno en comparación con la muestra no dopada de $Nd_6W_{1,1}O_{12}$.

45 Para aclarar se expondrán a continuación las capacidades de conducción eléctricas de las muestras investigadas a 800 °C en atmósfera húmeda y seca, adicionalmente también expuestas en forma de tabla. También estas muestras se sinterizaron a 1350 °C.

50 Tabla 1: Mediciones de conductividad iónica y electrónica combinadas en materiales sustituidos en el sitio A (fórmula gen.: $Nd_5AW_{1,1}O_{12-\delta}$) (de la figura4) (ejemplos comparativos, no de acuerdo con la invención)

A=	Argón - 800 °C (húmedo)	Energía de activación	H2 – 800 °C (húmedo)	Energía de activación
	* 10 ⁻⁴ [S.cm ⁻¹]	E _{act} [kJ/mol]	* 10 ⁻⁴ [S.cm ⁻¹]	E _{act} [kJ/mol]
Nd	2,90	57,9	2,00	115,8

Ce	1,45	116,4	167	75,6
Eu	0,20	77,2	3,22	111,9
Gd	1,22	65,6	1,18	99,2
La	7,03	47,3	3,06	86,5
Pr	4,89	66,4	4,11	81,6
Sm	1,40	62,8	1,73	111,7
Yb	1,82	62,7	2,14	107,0

Tabla 2: Mediciones de conductividad iónica y electrónica combinadas en materiales sustituidos en el sitio B (fórmula gen: $Nd_6(W_{1-y}B_y)_{1,1}O_{12-\delta}$) (de la figura 5)

	Argón - 800 °C (húmedo)	H ₂ - 800 °C (húmedo)
	* 10 ⁻⁴ [S cm ⁻¹]	* 10 ⁻⁴ [S cm ⁻¹]
Nd ₆ (W _{0,9} Re _{0,1}) _{1,1} O _{12-δ}	2,8	6,6
Nd(W _{0,9} Re _{0,5}) _{1,1} O _{12-δ}	24	93
Nd(W _{0,9} U _{0,5}) _{1,1} O _{12-δ}	0,61	4,7
Nd(W _{0,9} U _{0,1}) _{1,1} O _{12-δ}	9,8	7,2
Nd(W _{0,9} Mo _{0,5}) _{1,1} O _{12-δ}	2,8	220
Nd(W _{0,9} Mo _{0,1}) _{1,1} O _{12-δ}	3,3	3,4

5 D. Exámenes de permeabilidad

Se llevaron a cabo medidas de permeabilidad por medio de láminas de muestra con un diámetro de 15 mm. Las muestras consistían a este respecto respectivamente de una lámina de material de 900 mm de espesor que se sintetizaron a 1550 °C. Ambos lados de las láminas se recubrieron con ayuda de serigrafía con una capa de 20 μm de espesor de Pt-tinta (Mateck, Alemania), con el fin de mejorar el intercambio de hidrógeno superficial. Los sellados tuvieron lugar con ayuda de anillos-O de oro. El hidrógeno se separó de una mezcla de gases saturada con agua a temperatura ambiente (T = 25 °C) (p_{H₂O} = 2,5 kPa (0,025 atm)) de H₂-He en relación molar 1:1 o 1:5. El flujo de gas continuo total de la mezcla de gases fue de 120 ml/min y el del gas de lavado de argón 180 ml/min.

El contenido de hidrógeno en el gas de lavado en el lado de permeado de la membrana se analizó con ayuda de un cromatógrafo de gases (Varian CP-4900 microGC con Molsieve5A, PoraPlot-Q capilares de vidrio y módulos CP-Sil). Junto con el flujo de gas del gas de lavado puede determinarse considerando la ley de los gases ideales la velocidad de flujo de hidrógeno.

Los resultados de permeabilidad mostraron una permeabilidad más alta de los materiales sustituidos en sitios A Nd₅EuW_{1,1}O_{12-δ} en comparación con Nd₆W_{1,1}O₁₂.

Una comparación de los exámenes para la permeabilidad a H₂ húmedo en una membrana de ensayo de un material con sitios A sustituidos (Nd₅LaW_{1,1}O_{12-δ}) (no de acuerdo con la invención) y un material sustituidos en sitios B (Nd₆W_{0,6}Re_{0,5}O_{12-δ}) con una membrana de ensayo que comprende Nd₆W_{1,1}O_{12-δ} se representa en la siguiente tabla (de la figura 6a con 20 % de mezcla de H₂ y de 6b con 50 % de mezcla de H₂).

Tabla 3:

Temperatura [°C]	J H ₂ [ml min ⁻¹ cm ⁻²]					
	Nd ₆ W _{1,1} O _{12-δ} (comparación)		Nd ₅ LaW _{1,1} O _{12-δ} (comparación)		Nd ₆ W _{0,6} Re _{0,5} O _{12-δ}	
	20 % H ₂	50 % H ₂	20 % H ₂	50 % H ₂	20 % H ₂	50 % H ₂
1000	0,0240	0,0292	0,0375	0,0468	0,0608	0,0802
950	0,0153	0,0191	0,0200	0,0243	0,0499	0,0642
900	0,0105	0,0119	0,0105	0,0134	0,0350	0,0459
850	0,004	0,007	0,00683	0,00704	0,02686	0,03325
800	0,003	0,005	0,00442	0,00467	0,01392	0,01752

El material sustituido en el sitio B Nd₆W_{0,6}Re_{0,5}O_{12-δ} muestra a día de hoy los mejores valores de permeabilidad para hidrógeno (véase la tabla 3), y es con ello especialmente ventajoso para su utilización como membrana mixta conductora de protones y electrones apropiada en una central de producción de energía de pre-combustión. Muestra junto a una buena permeabilidad a hidrógeno una alta conductividad mixta y se caracteriza por una buena resistencia química frente a atmósferas agresivas, así como por una buena duración. De destacar especialmente es que estas propiedades en este material se presentan también ya a temperaturas moderadas de 800 °C. Así por

ejemplo el flujo de hidrógeno a través de una membrana de $\text{Nd}_6\text{W}_{0,6}\text{Re}_{0,5}\text{O}_{12-5}$ (sustitución en el sitio B) también a 800 °C ya el triple o cuádruple en comparación con una membrana de $\text{Nd}_6\text{W}_{1,1}\text{O}_{12-5}$ (igualmente sustituida en sitios B).

5 Bibliografía citada en la solicitud:

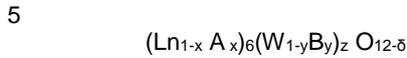
[1] Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H., Solid State Ionics 2001, 143 (1), 117-123.

[2] Haugrud R, Solid State Ionics 2007, 178, páginas 555-560.

10 [3] Yoshimura M., Baumard, J. F., Materials Research Bulletin, Volumen 10, edición 9, septiembre de 1975, páginas 983-988.

REIVINDICACIONES

1. Material conductor mixto de protones y electrones, que existe como defecto de estructura de fluorita y en estado anhidro presenta la siguiente composición:



con

- 10 Ln = un elemento del grupo (La, Pr, Nd, Sm),
 A = al menos un elemento del grupo
 (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Yb, Ca, Mg, Sr, Ba, Th, In, Pb),
 B = al menos un elemento del grupo (Mo, Re, U, Cr, Mn, Nb),
 0 < y ≤ 0,5, y x = 0 o x = 1/6
 15 1,00 ≤ z ≤ 1,25 y 0 ≤ d ≤ 0,3.

2. Material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con la reivindicación 1 con la composición $Ln_6(W_{1-y} B_y)_z O_{12-δ}$.

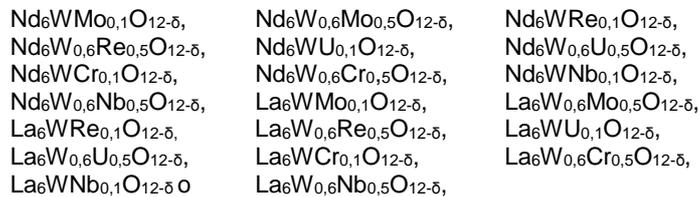
20 3. Material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con la reivindicación 2, con la composición $Ln_6 W B_{0,1} O_{12-δ}$ o $Ln_6 W_{0,6} B_{0,5} O_{12-δ}$.

4. Material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con la reivindicación 2, en el que $Ln_6(W_{1-y} B_y)_{1,1} O_{12-δ}$.

25 5. Material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con la reivindicación 2, con Ln = La o Nd.

6. Material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con la reivindicación 2, con B = al menos un elemento del grupo (Mo, Re, U, Cr, Nb).

30 7. Material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 6 con la composición:



35 8. Membrana estanca a los gases, permeable a hidrógeno, que comprende un material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, para la separación de hidrógeno de una mezcla de gases.

40 9. Electrolito para una celda de combustible de alta temperatura que comprende un material conductor mixto de protones y electrones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

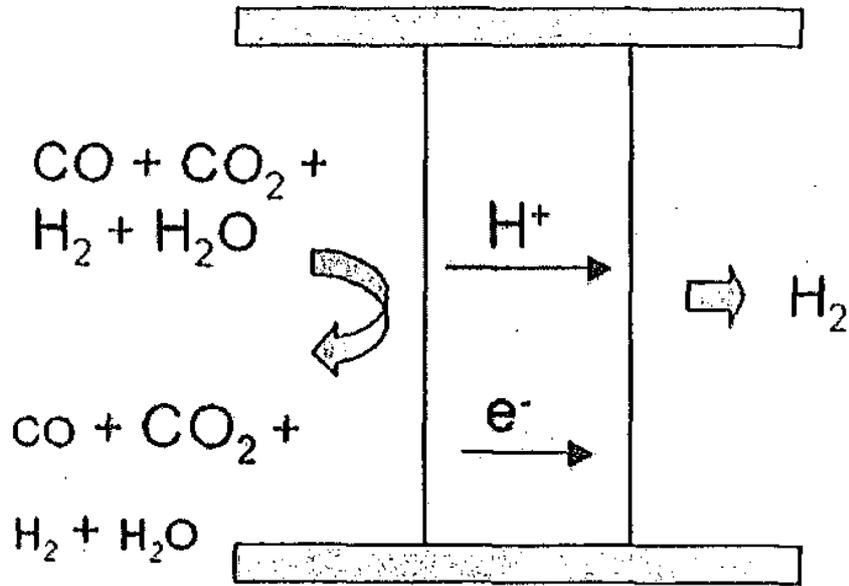


Figura 1

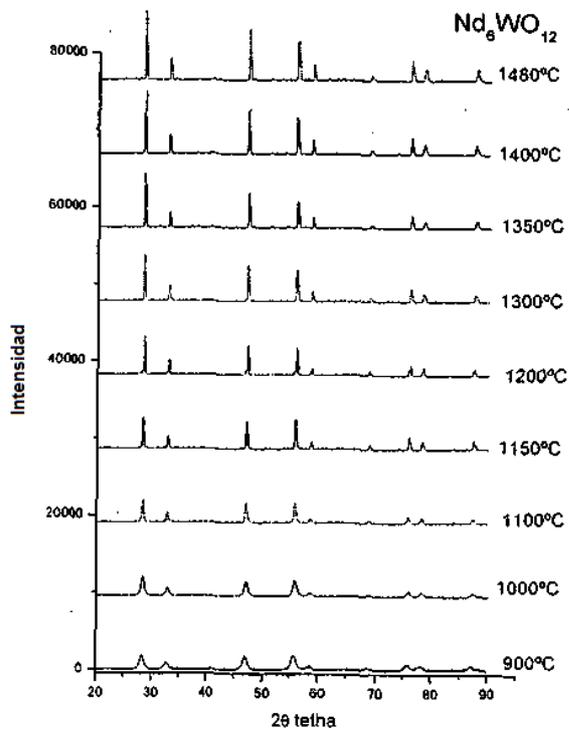


Figura 2a

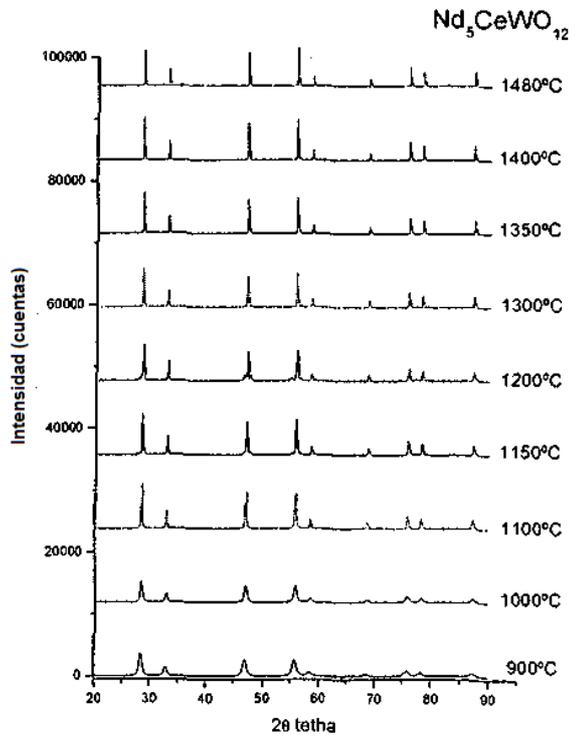


Figura 2b

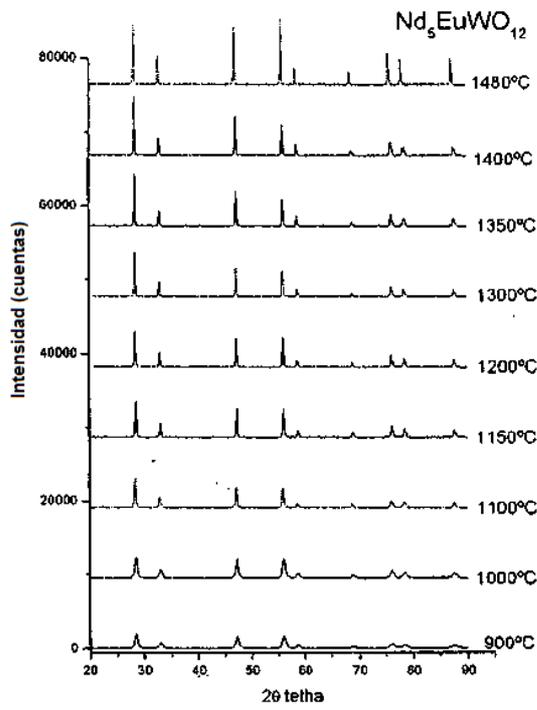


Figura 2c

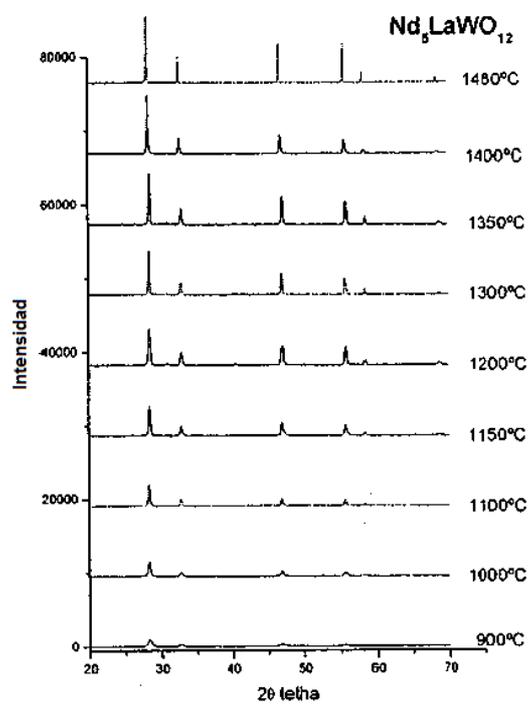


Figura 2d

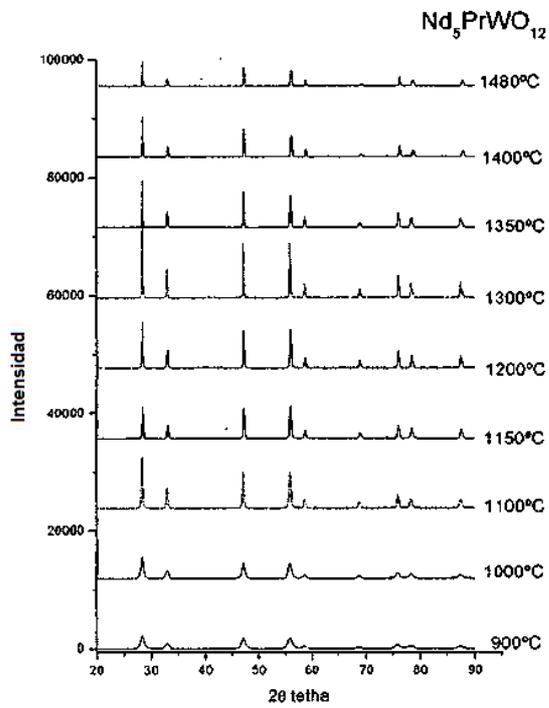


Figura 2e

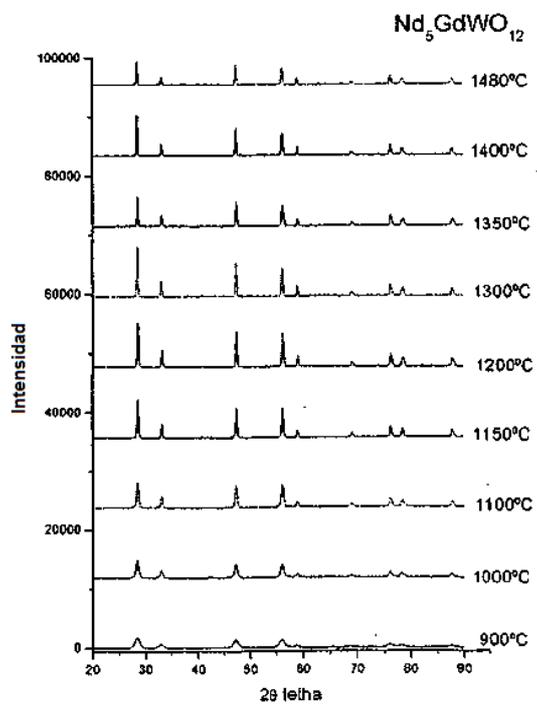


Figura 2f

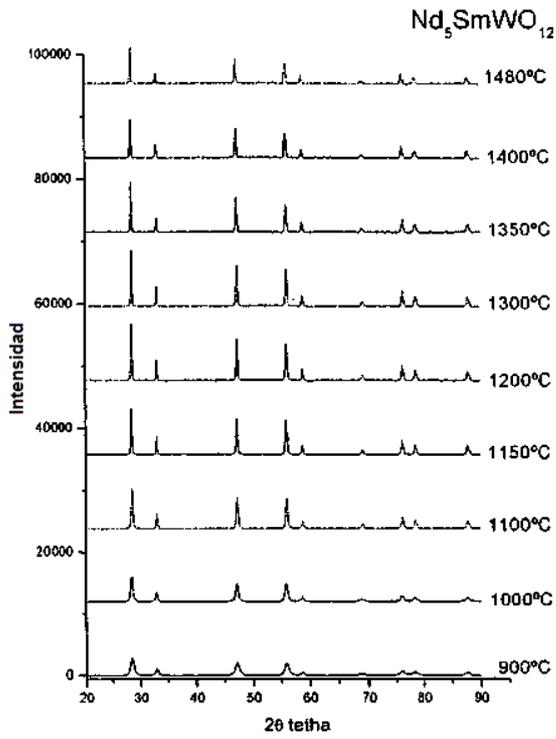


Figura 2g

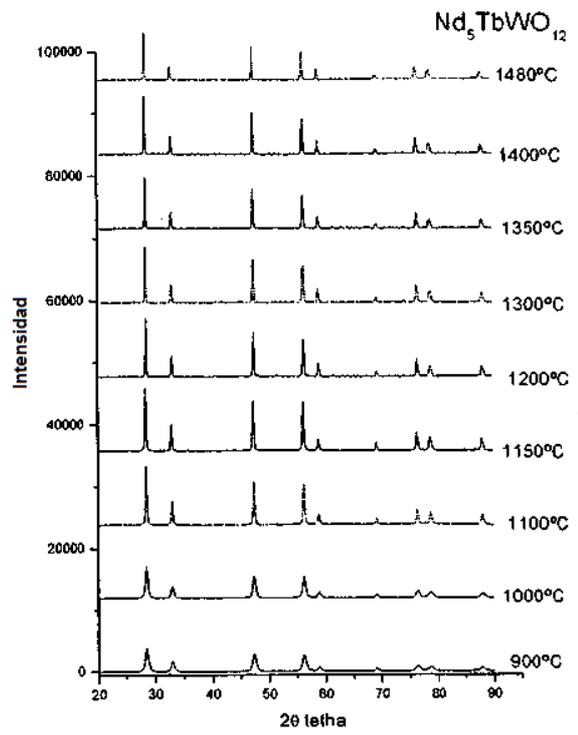


Figura 2h

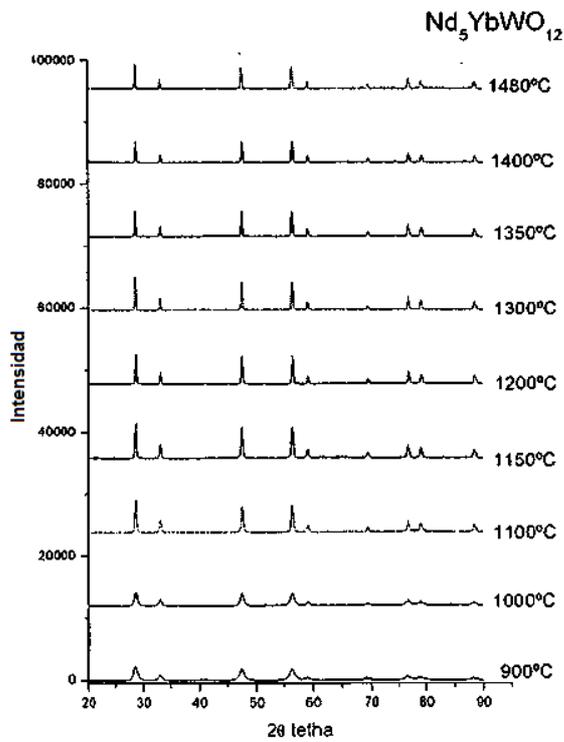


Figura 2i

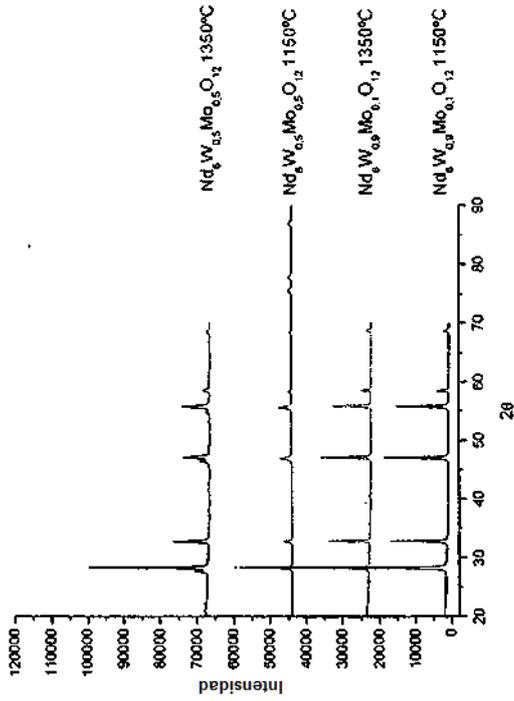


Figura 3a

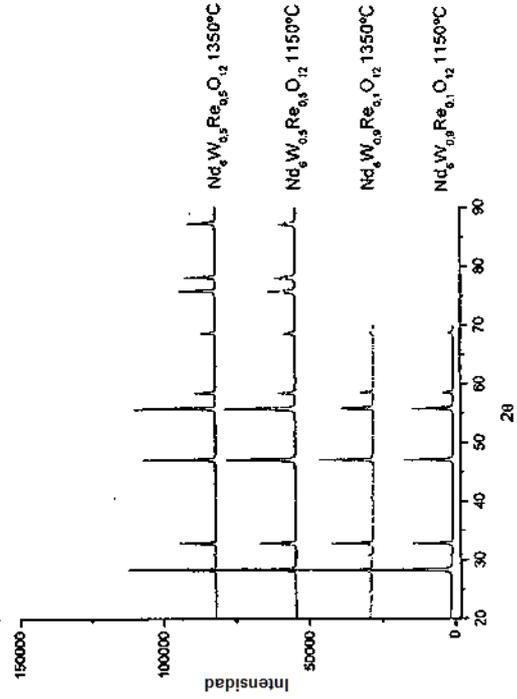


Figura 3b

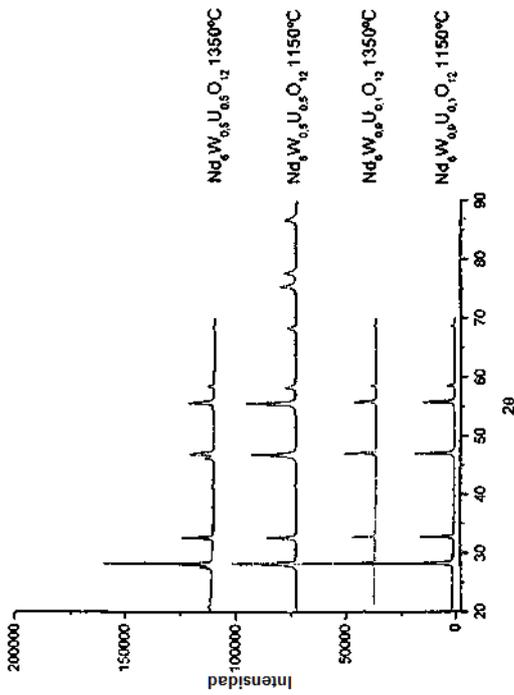


Figura 3c

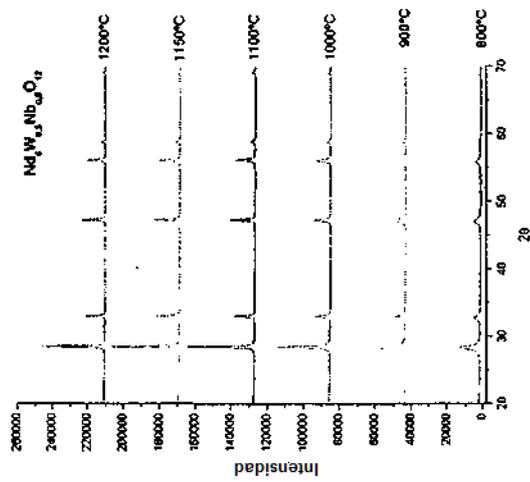


Figura 3d

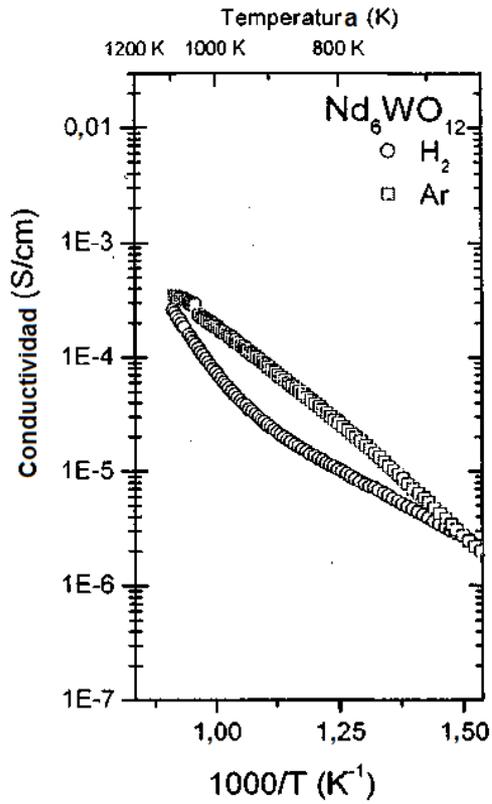


Figura 4a

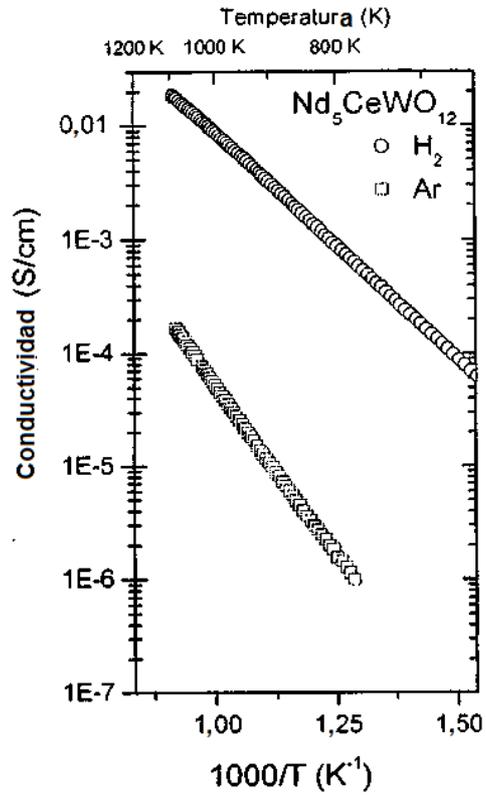


Figura 4b

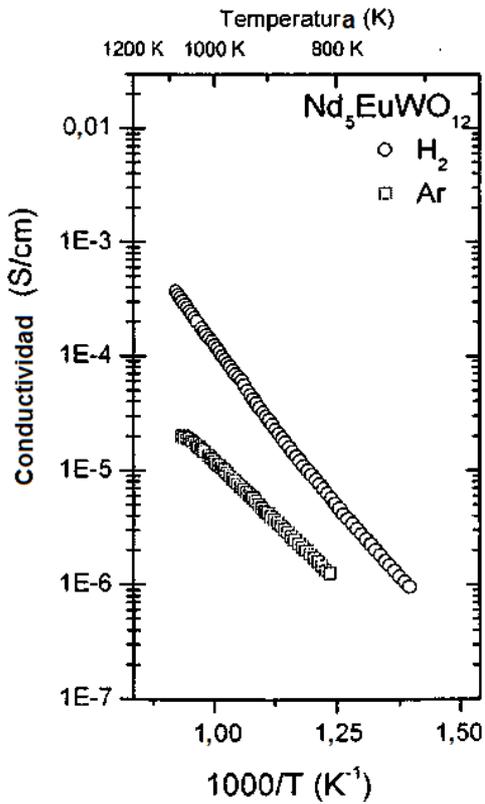


Figura 4c

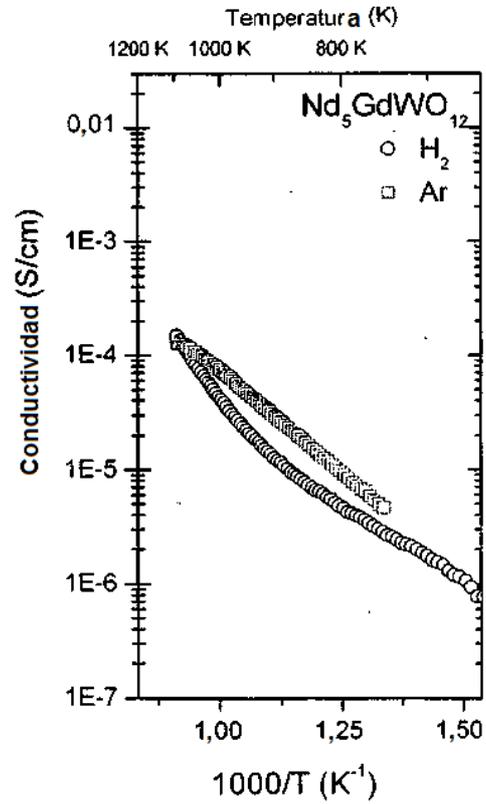


Figura 4d

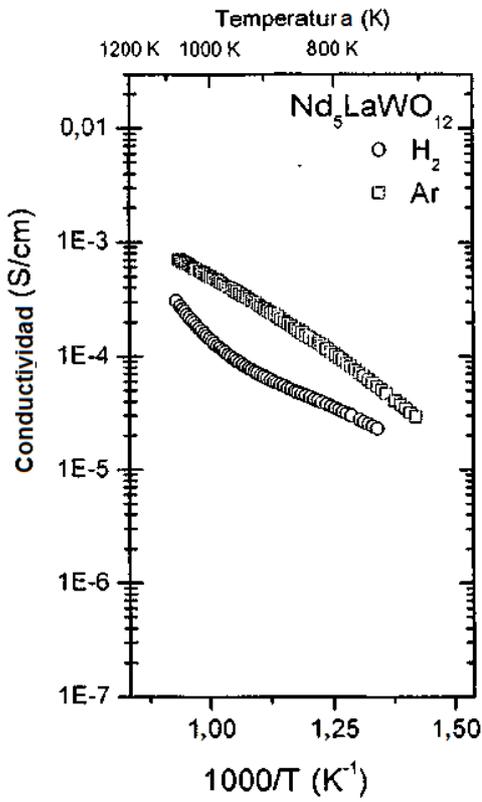


Figura 4e

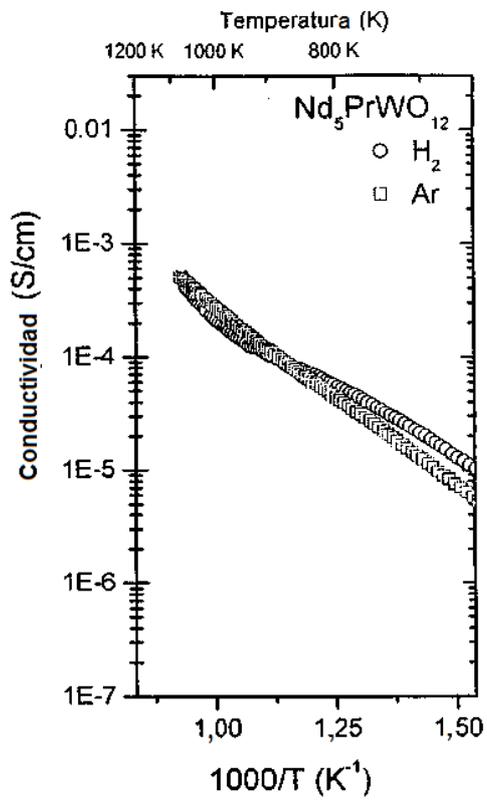


Figura 4f

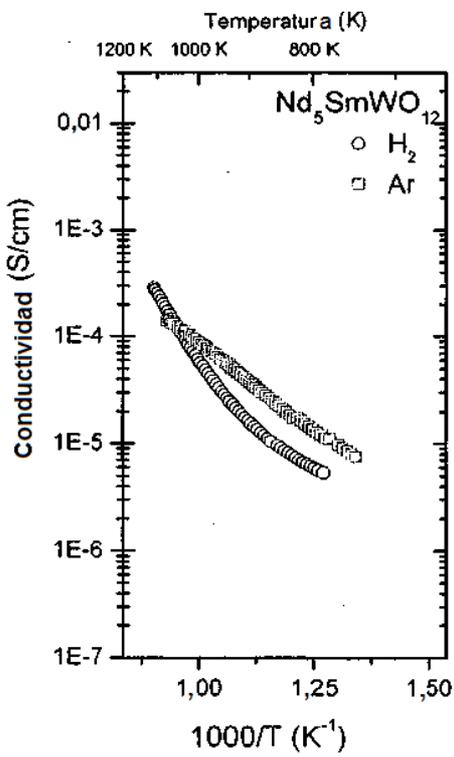


Figura 4g

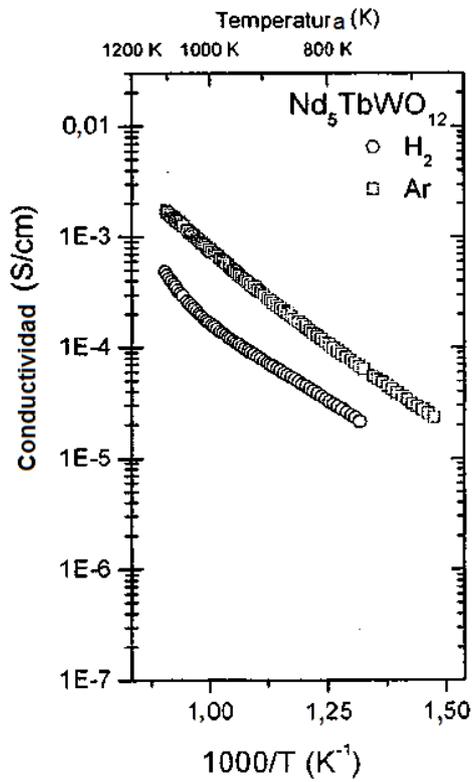


Figura 4h

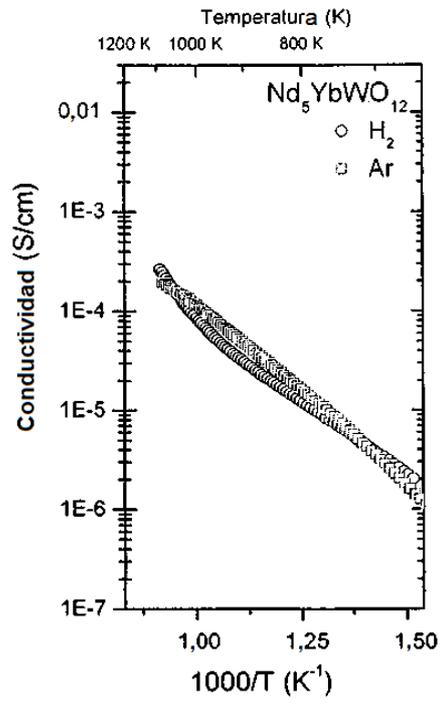


Figura 4i

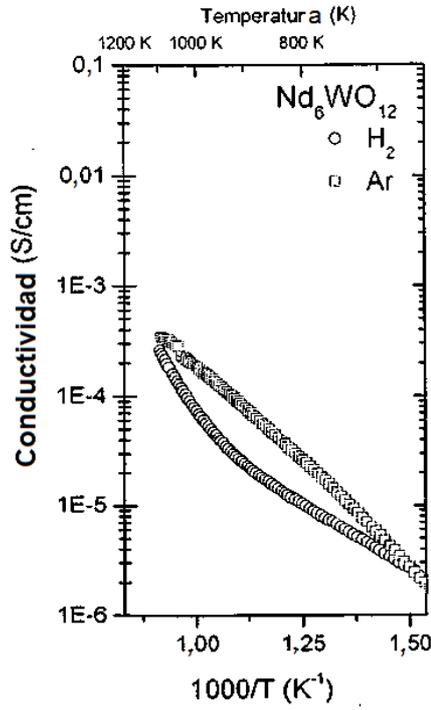


Figura 5a

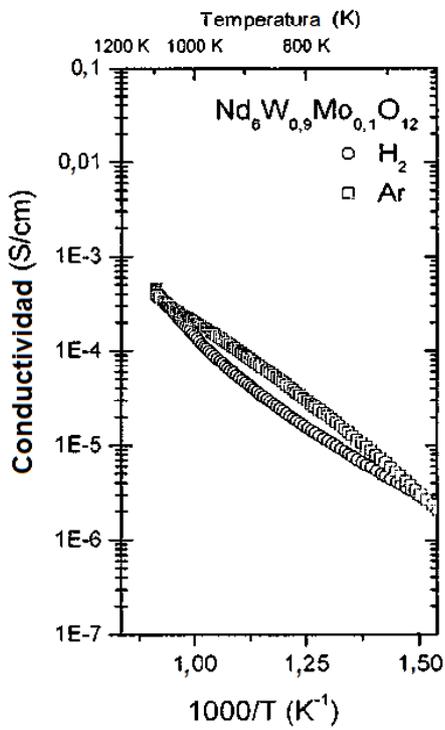


Figura 5b

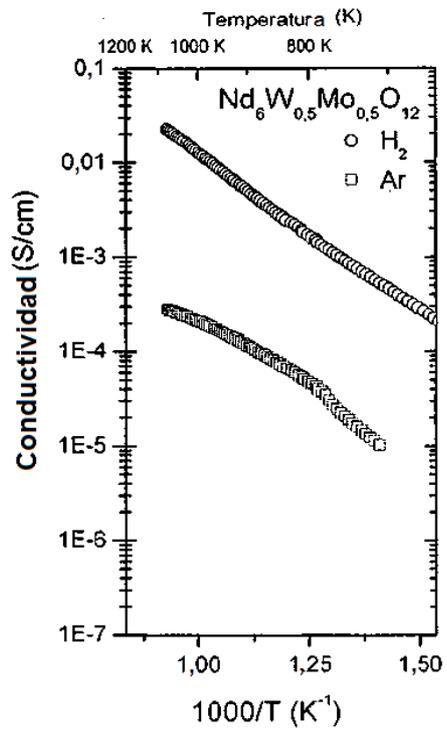


Figura 5c

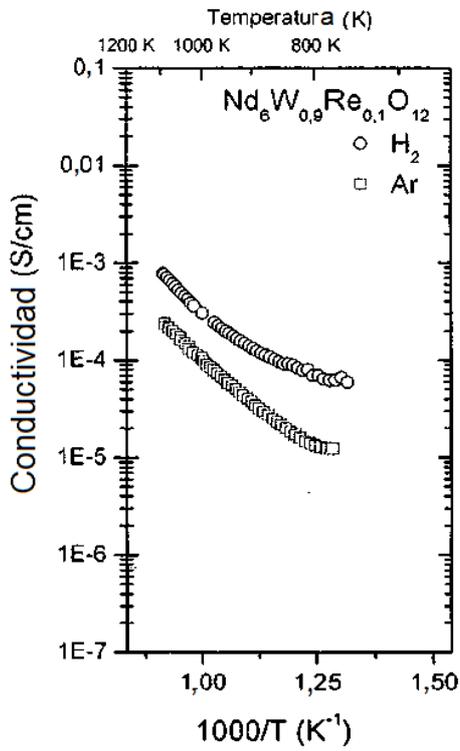


Figura 5d

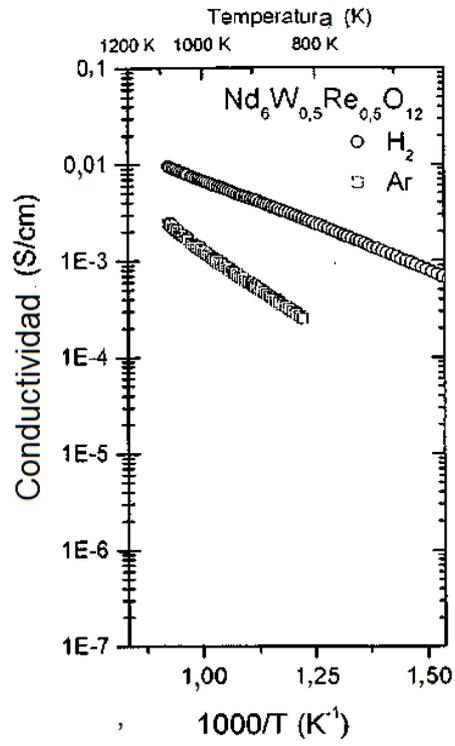


Figura 5e

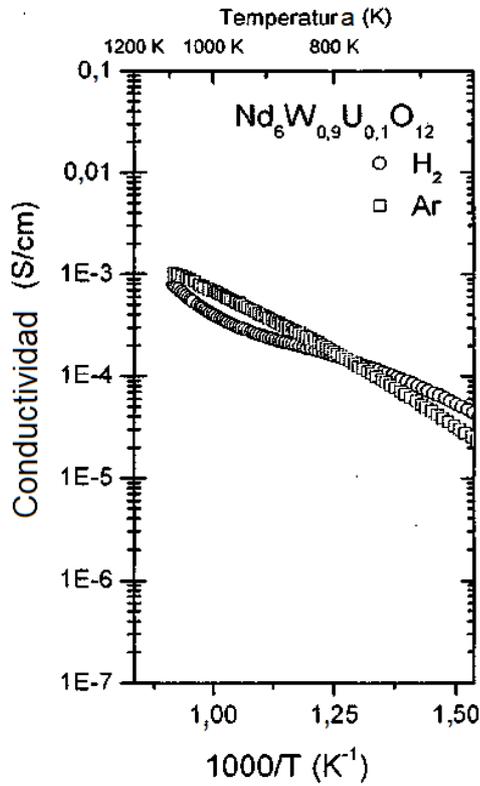


Figura 5f

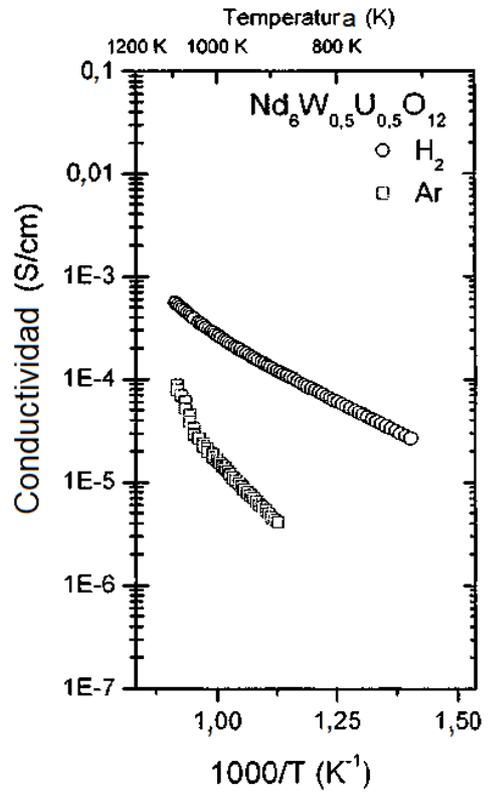


Figura 5g

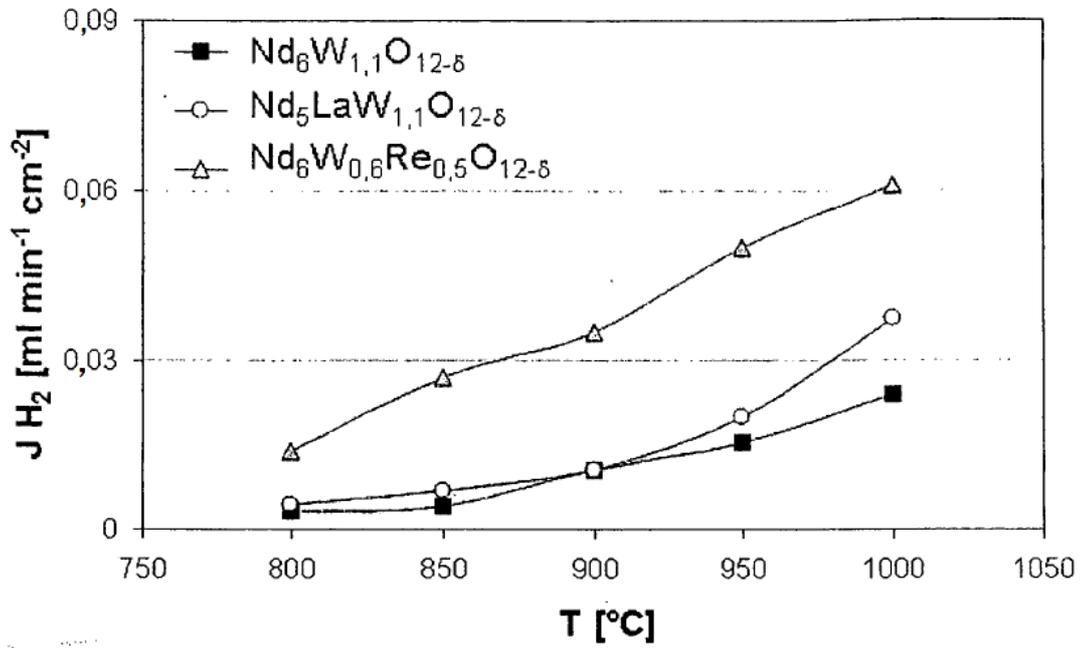


Figura 6a

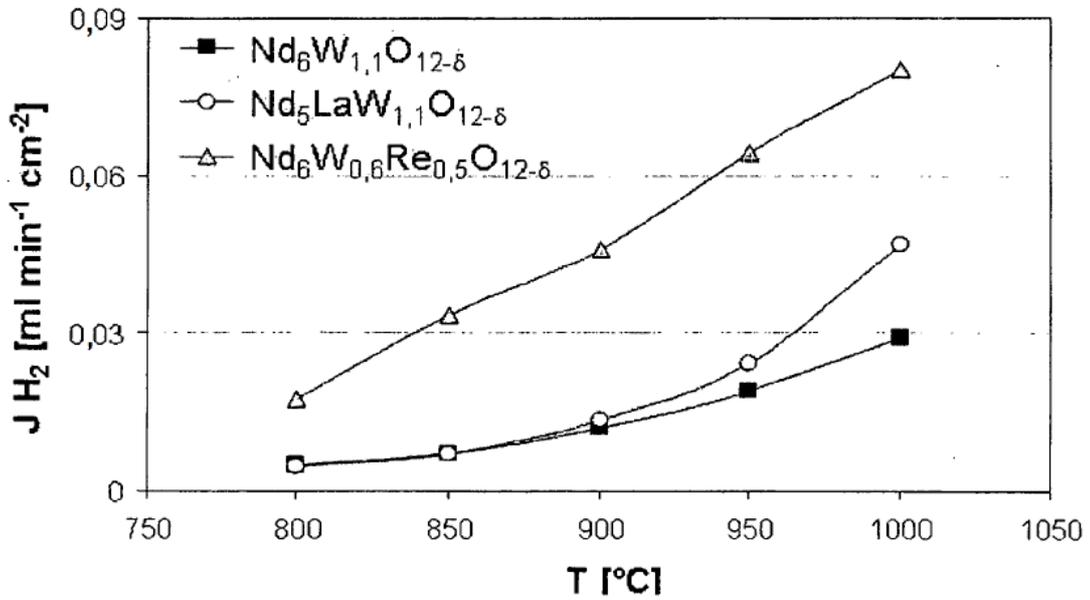


Figura 6b