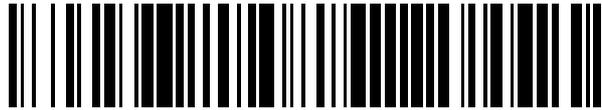


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 087**

51 Int. Cl.:

C04B 35/495 (2006.01)
C04B 35/42 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
C01G 37/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
H01M 8/1246 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2014 PCT/EP2014/060708**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187978**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2014 E 14725730 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3000148**

54 Título: **Membrana cerámica conductora de protones**

30 Prioridad:

23.05.2013 GB 201309336

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

23.10.2018

73 Titular/es:

**COORSTEK MEMBRANE SCIENCES AS (100.0%)
Oslo Innovation Centre Gaustadalléen 21
0349 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**SERRA, JOSÈ MANUEL y
ESCOLÁSTICO, SONIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 687 087 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 cerámica conductora de protones

- 5 La presente invención se refiere a una membrana cerámica conductora de protones que puede usarse para permitir reacciones de deshidrogenación, en particular, la transformación de alcanos en alquenos y el reformado con vapor de alcanos. Más específicamente, la invención se refiere al uso de una combinación de dos óxidos metálicos mixtos en la fabricación de una membrana cerámica conductora de protones.
- 10 Antecedentes
- Con el agotamiento de las reservas mundiales de petróleo líquido, se espera que el gas natural, que contiene principalmente metano, sea uno de los principales recursos para la producción de combustibles líquidos. Sin embargo, la deshidrogenación directa de alcanos ligeros como el metano y el etano a olefinas más valiosas sigue siendo un reto.
- 15 Para la producción de etano a olefina, los procesos comerciales incluyen el craqueo con vapor y la deshidrogenación catalítica y, recientemente, también se ha renovado el interés en la deshidrogenación oxidante.
- 20 La deshidrogenación oxidante ofrece la conversión directa de alcanos en productos químicos valiosos. Mediante la adición de oxígeno discretamente a través de membranas permeables al oxígeno ya sea porosas o densas, la relación de alcano a oxígeno puede mantenerse alta, promoviendo una selectividad para C_{2+} alta.
- Una vía algo menos investigada para la conversión de alcanos en combustibles es a través de reacciones no oxidantes. En este caso, usando metano como ejemplo, tiene lugar una reacción de acoplamiento/dimerización/pirólisis (denominada en lo sucesivo en el presente documento acoplamiento) en el lado del metano de un reactor penetrando el hidrógeno a través de una membrana en forma de protones dentro del lado del oxígeno, donde reacciona con el oxígeno para formar agua.
- 25 El oxígeno no está presente en el compartimento de acoplamiento del metano, evitando la oxidación del metano. Por tanto, puede esperarse una alta selectividad para el C_{2+} . Esta es una forma muy eficiente de hacer olefinas a partir de alcanos en comparación con las tecnologías existentes.
- Se ha demostrado teóricamente que la retirada del hidrógeno durante el acoplamiento promueve vías de reacción homogéneas y desplaza el equilibrio hacia el lado del producto. Por tanto, una membrana selectiva para hidrógeno en la secuencia del proceso debe aumentar el rendimiento considerablemente. La retirada del hidrógeno puede conseguirse usando membranas permeables al hidrógeno.
- 35 Existen muchas membranas de este tipo. Se ha investigado la deshidrogenación catalítica del etano en un reactor de membrana de hidrógeno usando una membrana microporosa de sílice y un catalizador de Cr_2O_3 al 5,0 % en peso/ $\gamma-Al_2O_3$ preparado mediante impregnación de humedad incipiente de un soporte de $\gamma-Al_2O_3$.
- Se ha utilizado una membrana de material compuesto de Pd-Ag soportada sobre acero inoxidable poroso preparada mediante deposición sin corriente eléctrica, en un reactor de membrana catalítica utilizando un catalizador Ru-Mo/HZSM-5.
- 40 Usando el conductor de protones-electrones mixto cerámico $Sr_{0,95}Ca_{0,05}O_{3-\delta}$ se ha desarrollado una configuración de membrana y también una pila de combustible cogenerativa hacia el acoplamiento de metano.
- 50 Sin embargo, existen problemas con todas estas soluciones. Las membranas microporosas adolecen de ser frágiles y difíciles de hacer. Su selectividad para hidrógeno además es mala.
- Las membranas de Pd-Ag son inherentemente muy caras y aunque se han formado membranas complejas en un intento de minimizar el contenido de metal caro, sigue existiendo un deseo de tener una membrana mucho más simple. La actividad catalítica de estos metales hacia la formación de coque es también un problema considerable si estos materiales se usan en un reactor de membrana catalítica.
- 55 Por tanto, los óxidos cerámicos ofrecen una opción más atractiva. Sin embargo, incluso las iniciativas que usan materiales conductores de protones cerámicos tienen limitaciones graves. Los óxidos cerámicos de la técnica anterior se basan en perovskitas a base de Ba y Sr. Estos compuestos son básicos y son propensos a reaccionar con CO_2 y $H_2S/SO_2/SO_3$ a temperatura moderada y H_2O a bajas temperaturas para formar carbonatos, sulfatos e hidróxidos alcalinotérreos, respectivamente. En consecuencia, se observa una disminución de la conductividad.
- 60 Estas reacciones son prohibitivas si se usa cualquier gas de alimentación que contenga carbono ya que las impurezas en el gas reaccionan con la membrana. Además, la reacción con dióxido de carbono impide el uso de aire en un reactor, lo que significa que tienen que usarse gases inertes caros. Además, las propiedades eléctricas y
- 65

mecánicas de estos materiales empeoran debido a la formación de carbonatos e hidróxidos.

El uso de volframatos metálicos mixtos ofrece una solución ideal a este problema. Estos materiales son estables en presencia de dióxido de carbono y gases ácidos en general haciéndolos utilizables en la presencia de aire. Esto también significa que las membranas pueden usarse en presencia de gases de alimentación hidrocarbonados.

Los volframatos metálicos mixtos, a su vez, no son nuevos. En *Solid State Ionics*, 143 (2001), 117-123, los autores investigan las propiedades conductoras de protones de volframatos de lantano. Los presentes inventores se han dado cuenta de que estos materiales conductores de protones, a diferencia de los otros numerosos materiales conductores de protones conocidos, ofrecen las propiedades más atractivas para su uso en reacciones de deshidrogenación, en particular de alcanos a alquenos (olefinas/aromáticos).

Desde hacía algún tiempo se sabía que materiales cerámicos seleccionados entre un grupo de volframatos de tierras raras, representados con frecuencia en la bibliografía con las fórmulas $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-5}$, en las que Ln se refiere a lantánidos o elementos de tierras raras, tienen propiedades conductoras de protones (Yoshimura et al. *Materials Research Bulletin* 10 (1975) (9) 983) pero han sido objeto de interés creciente después de ser examinados por Shimura et al. y más tarde por Haugrud et al. (Shimura et al. *Solid State Ionics* 143 (2001) 117, Haugrud et al. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) (7) 1758). Los volframatos de tierras raras presentan una alta conductividad de protones cuando están nominalmente sin dopar, una característica que los distingue de los conductores de protones mejor caracterizados de sistemas de perovskita tales como SrCeO_3 o BaCeO_3 dopados con aceptor. Se sabe que los volframatos de tierras raras de fórmula $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-5}$ presentan conductividad de protones y electrones mixta (conductividad de tipo n) en atmósferas reductoras y conductividad por huecos de protones y electrones mixta (conductividad de tipo p) en condiciones oxidantes (Escolástico et al. *Chem. Mat* 21 (2009) (14) 3079 y Haugrud et al. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) (7) 1758). Un aumento de la conductividad con el aumento de las condiciones reductoras u oxidantes indica una conducción dominante de tipo n o de tipo p, respectivamente.

Por tanto, los volframatos de tierras raras son hoy considerados por muchos candidatos prometedores para membranas de separación de hidrógeno donde se usan únicamente en condiciones reductoras y para materiales de electrodos en pilas de combustible de óxido sólido conductoras de protones (véase, por ejemplo, Haugrud et al. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) (7) 1758, Escolástico et al. *Chem. Mat.* 21 (2009) (14) 3079; Solis et al. *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) (22) 11124; Escolástico et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (18) (2011) 11946-11954; Solis et al. *Journal of Materials Chemistry* 22 (31) (2012) 16051-16059, donde la conducción de tipo n se utiliza en una membrana y ya sea la conducción parcial de tipo n o la de tipo p se utilizan en el electrodo de ánodo o cátodo, respectivamente.

Se ha notificado el uso de conducción de tipo n y de tipo p en una membrana cerámica que comprende volframatos de tierras raras. Esto se consigue por medio de la conducción de electrones (tipo n) en una porción de la membrana cerámica y por medio de la conducción por huecos de electrones (tipo p) en otra porción de la membrana, lo que permite el transporte de hidrógeno, disociado como protones y electrones/huecos de electrones, a través de la membrana. En consecuencia, estos tipos de membranas cerámicas comprenden al menos dos capas, comprendiendo cada una un material de volfrato diferente.

A pesar de las propiedades de conductividad de protones atractivas de estos volframatos de tierras raras conocidos, la conductividad electrónica de tipo n, especialmente a temperaturas inferiores a 750 °C, parece limitar el proceso de permeación de hidrógeno, especialmente en $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-5}$ (LWO) que presenta una de las conductividades protónicas más altas de la serie $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-5}$. Por tanto, sigue existiendo la necesidad de desarrollar nuevos materiales de membrana que mantengan las propiedades de conductividad de protones y estabilidad óptimas, especialmente en ambientes ricos en CO_2 , de los volframatos, pero que también superen los problemas asociados a la conductividad electrónica mala de estas membranas.

Los presentes inventores sugieren el uso de una combinación de dos óxidos metálicos mixtos en la fabricación de una membrana cerámica conductora de protones. Uno de esos óxidos metálicos mixtos se basa preferentemente en un volfrato de lantano.

La síntesis satisfactoria de compuestos de $\text{Ln}_6\text{W}_{1,1}\text{O}_{12-5}$ dopados como materiales de una sola fase (fluorita defectuosa) ha sido publicada por Escolástico et al. Tesis de disertación de doctorado, 2013; J. M. Serra, S. Escolástico, M. Ivanova, W. Meulenbergh, J. Seeger, C. Solis, *Hydrogen permeation through $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12}$ membranes* presentado en el 10º CMCEE - Simposio Internacional sobre materiales cerámicos y componentes para aplicaciones de energía y ambientales, 20-23 de mayo del 2012, Dresde (Alemania). Estas composiciones comprendían compuestos de $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_6\text{W}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, donde A = lantánidos y/o tierras alcalinas y, especialmente, $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_6(\text{W}_{1-y}\text{B}_y)_{1,1}\text{O}_{12-5}$, donde $x = 0,1, 0,5, 1$ y $B = \text{Mo}, \text{Re}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{U}$, entre otros. La preparación se realizó principalmente mediante un método de sol-gel y pirólisis. Se han realizado mediciones de conductividad electroquímica completas para la mayoría de ellos, haciendo especial énfasis en la promoción de la conductividad de tipo n en ambientes gaseosos reductores y de la conductividad de tipo p en ambientes gaseosos oxidantes.

Algunos ejemplos de las muestras sometidas a ensayo:

Nd₅LaW_{1,1}O_{12-δ}, Nd₅CeW_{1,1}O_{12-δ}, Nd₅PrW_{1,1}O_{12-δ}, Nd₅EuW_{1,1}O_{12-δ}, Nd₅TbW_{1,1}O_{12-δ}, Nd₅SmW_{1,1}O_{12-δ} y Nd₆W_{Mo}_{0,1}O_{12-δ}, Nd₆W_{0,6}Mo_{0,5}O_{12-δ}, Nd₆WRe_{0,1}O_{12-δ}, Nd₆W_{0,6}Re_{0,5}O_{12-δ}, Nd₆WU_{0,1}O_{12-δ}, Nd₆W_{0,6}U_{0,5}O_{12-δ}, Nd₆WCr_{0,1}O_{12-δ}, Nd₆W_{0,6}Cr_{0,5}O_{12-δ}, Nd₆W_{Nb}_{0,1}O_{12-δ} y Nd₆W_{0,6}Nb_{0,5}O_{12-δ}. Hay disponibles composiciones dopadas similares para La_{5,4}WO_{12-δ} dopado con Nd, Ce, Tb, Y, Mo, Re e Ir en Seeger et al. *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 10375-10386, Amsif et al. *Chemistry of materials* 24 (20) (2012) 3868-3877; Escolástico et al. *Solid State Ionics* 216 (2012) 31-35; y Zayas-Rey et al. *Chemistry of materials* 25 (2013) 448-456.

Se conocen en la técnica dos enfoques generales por ser valiosos para aumentar la conductividad electrónica en volfratos, (a) dopaje selectivo de la estructura de fluorita defectuosa y (b) mezcla "física" con una fase conductora electrónica buena. El enfoque (b) se ha aplicado ampliamente en membranas de transporte de oxígeno (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 759-763) y en membranas de transporte de hidrógeno (*J. Power Sources* 159 (2006) 1291-1295), implicando este último caso la mezcla del conductor de protones con metales.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que la mezcla de un volfrato de tierra rara (LWO) con un óxido metálico mixto en una capa conductora hace posible aumentar sustancialmente la conductividad ambipolar "global" del material. Al tener una proporción equilibrada del LWO y fases de óxido metálico mixto, el flujo de permeación de hidrógeno del LWO puede aumentarse hasta 5 veces en comparación con membranas de un solo material. Los mejores resultados se obtienen cuando las dos fases se mezclan en forma de polvos con tamaños de grano de menos de unos pocos μm. Esto maximiza el efecto de la conductancia electrónica, así como la promoción de efectos de límite de grano.

También es de interés la separación del hidrógeno del gas natural reformado con vapor. Las membranas disuelven gas hidrógeno en forma de protones y electrones. La producción de hidrógeno a partir de gas natural mediante reformado con vapor es una técnica bien conocida. La reacción se ve favorecida por la alta temperatura. Mediante la extracción del hidrógeno por medio de una membrana de hidrógeno, la reacción de reformado con vapor se desplaza a la derecha y se produce más hidrógeno.

La posibilidad de usar una membrana permeable a hidrógeno en el reformado con vapor se ha investigado anteriormente como se describe en el documento US 2004/0241071. Una composición de membrana utilizada es una única fase del óxido metálico mixto utilizado en la presente invención. El material adolece de baja conductividad de protones a temperaturas de funcionamiento, sin embargo, y no se ha demostrado en el mercado.

El documento WO 2011/098525 A1 desvela un reactor que comprende una primera zona que comprende un catalizador de deshidrogenación y una segunda zona separada de dicha primera zona por una membrana conductora de protones que comprende un óxido metálico mixto de fórmula Ln_aW_{b-c}Mo_cO_{12-y} en la que a:b es de 4,8 a 6, c es de 0 a (0,5 * b) e y es 0 ≤ y ≤ 1,8 y Ln es Y o un elemento con los números de 57 a 71 de la tabla periódica.

El documento US 2007/0245897 A1 desvela una membrana de estado sólido multifásica para transportar selectivamente electrones, hidrógeno y oxígeno entre diferentes mezclas gaseosas separadas por la membrana, que comprende: una primera fase en forma de un óxido, óxido metálico mixto, metal o aleación que tiene una capacidad para transportar selectivamente hidrógeno entre diferentes mezclas gaseosas; y unida a al menos la primera fase de la membrana multifásica una segunda fase en forma de un óxido metálico mixto cristalino que tiene una capacidad para transportar selectivamente al menos iones de oxígeno entre diferentes mezclas gaseosas y donde la primera y/o segunda fase tiene conductividad electrónica.

Sumario de la invención

Por tanto, vista desde un aspecto, la invención proporciona una membrana cerámica conductora de protones que comprende una capa conductora, en la que dicha capa conductora comprende una mezcla de:

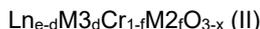
(i) un volfrato de tierra rara de fórmula (I)

(Ln_{Z1}Dp_{Z2})_aW_{b-c}M_{1c}O_{12-y} (I)

en la que

Ln es Y, un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos;
 Dp es Y o un elemento con los números de 57 a 71 de la tabla periódica diferente de Ln;
 Z1 es de 0,5 a 1;
 Z2 es de 0,5 a 0;
 M1 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Mo, Re, V, Cr, Nb, U y Mn, o una mezcla de los mismos;
 la relación molar de a:b es de 4,8 a 6, preferentemente de 5,3 a 6; c es de 0 a (0,5 * b); y
 y es un número de manera que la fórmula (I) no esté cargada, por ejemplo, y es 0 ≤ y ≤ 1,8; y

(ii) un óxido metálico mixto de fórmula (II)



5 en la que

Ln es Y, un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos;

M3 es un metal seleccionado entre Ca, Sr o Ba;

10 M2 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Ga, Co, Ti, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu, o una mezcla de los mismos, preferentemente Al, Ga, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu, o una mezcla de los mismos;

e es de 0,95 a 1;

d es de 0,4 a 0,01;

f es de 0 a 0,5; y

15 x es un número de manera que la fórmula (II) no esté cargada, por ejemplo, x es $0 \leq x \leq 0,5$

En una realización preferible, la membrana de la invención se recubre en ambos lados con un recubrimiento poroso conductor de electrones o un recubrimiento denso permeable al hidrógeno, en la que dicho recubrimiento comprende preferentemente una única fase material seleccionada entre un metal, aleación a base de metal o compuesto de cerámica, tal como Pd, Mo₂C o Pd-aleación (PdAg). También se prefiere que las partículas de este recubrimiento sean catalíticas hacia la disolución o el desprendimiento de hidrógeno.

20

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un reactor que comprende una primera zona que comprende un catalizador de deshidrogenación y una segunda zona separada de dicha primera zona por una membrana conductora de protones como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

25

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una membrana conductora de protones como se ha definido anteriormente en un proceso de deshidrogenación.

30 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la deshidrogenación de una sustancia, por ejemplo, un alcano, que comprende introducir dicha sustancia en la primera zona de un reactor como se ha definido anteriormente para de ese modo deshidrogenar dicha sustancia;

permitir que el hidrógeno formado durante dicha deshidrogenación pase a través de dicha membrana conductora de protones en dicha segunda zona;

35 introducir un gas de purga dentro de dicha segunda zona, preferentemente para que reaccione con el hidrógeno; o aplicar presión reducida en dicha segunda zona para retirar de este modo el hidrógeno de dicha segunda zona.

Descripción detallada de la invención

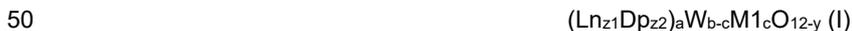
40 La membrana permeable a hidrógeno de la presente invención comprende una capa conductora que comprende una mezcla de un volframato de tierra rara y un óxido metálico mixto.

En todas las realizaciones, se prefiere que todos los componentes de la capa conductora tengan conductividad de electrones, así como conductividad de protones.

45

Volframato de tierras raras

El volframato de tierra rara (LWO) tiene preferentemente la fórmula general (I)



en la que

Ln es Y, un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos;

55 Dp es Y o un elemento con los números de 57 a 71 de la tabla periódica diferente de Ln;

Z1 es de 0,5 a 1;

Z2 es de 0,5 a 0;

M1 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Mo, Re, V, Cr, Nb, U y Mn o una mezcla de los mismos; la relación molar de a:b es de 4,8 a 6, preferentemente de 5,3 a 6;

60 c es de 0 a $(0,5 * b)$; e

y es un número de manera que la fórmula (I) no esté cargada, por ejemplo, y es $0 \leq y \leq 1,8$.

El volframato de tierra rara de la invención puede doparse en el sitio W. Preferentemente, el volframato de tierra rara no debe doparse en el sitio Ln.

65

Se prefiere que la relación de Ln a W (es decir, la relación de a a b) esté en el intervalo de 5,3 a 6, preferentemente de 5,5 a 5,8, especialmente de 5,6 a 5,7. En esta realización, por tanto, uno o ambos sitios Ln o W en el volframato de tierra rara pueden ser estequiométricos o no estequiométricos. El óxido estequiométrico es $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$.

5 Se apreciará que el valor de y está intrínsecamente vinculado a las cantidades de Ln, W y M1 presentes. Dependiendo del estado de oxidación del ion Ln y de la cantidad de W y M1 presente, puede encontrarse el valor de y requerido para equilibrar la fórmula. Este valor garantiza, por tanto, que el volframato de tierra rara no esté cargado. El subíndice y está preferentemente en el intervalo de 0 a 0,75, preferentemente de 0,1 a 0,75, especialmente de 0,25 a 0,75, más especialmente de 0,5 a 0,75.

10 Está dentro del alcance de la invención que el grupo y sea un número negativo, que simbolice, por tanto, un compuesto con más de 1 equivalente de W.

15 Preferentemente, la relación de Ln/W y el subíndice "y" están relacionados de manera que el compuesto de fórmula (I) no esté cargado para un ion Ln^{3+} , ion W^{6+} y ion O^{2-} .

20 M1 puede sustituir hasta la mitad de la cantidad de W y, por tanto, c puede ser de hasta $0,5 * b$. La relación de Ln a $W + M1$ debe ser de 4,8 a 6, es decir la relación de a a $[(b-c) + c]$ debe ser de 4,8 a 6. Se apreciará, por tanto, que esto se reduce a a:b.

Preferentemente, c es de $0,3$ a $0,5 * b$, es decir, del 30 al 50 % en moles de W se intercambia por M1. La presencia del M1 aumentará la conductividad electrónica del material. En una realización alternativa M1 está ausente.

25 Ln es preferentemente Y o un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos. Por una mezcla de los mismos se entiende que la contribución de Ln al óxido puede estar formada por dos o más iones Ln diferentes, por ejemplo, La y Nd o Nd y Ce. Ln es preferentemente La, Y, Tb, Nd, Gd, Er, Ce, Pr y Eu. Idealmente, Ln es La, Nd, Ce, Gd, Pr y Eu. El ion metálico Ln es preferentemente La o Nd.

30 En una realización preferida Ln representa una mezcla de dos iones Ln donde uno es Nd.

Ln está preferentemente en el estado de oxidación 3+.

El ion W está en el estado de oxidación 6+.

35 El ion M1 está preferentemente en el estado de oxidación 6+.

Mucho más preferentemente M1 es Mo.

Por tanto, un volframato de tierra rara preferido es de fórmula (I')

40
$$\text{La}_a\text{W}_{b-c}\text{Mo}_c\text{O}_{12-y} \text{ (I')}, \text{ por ejemplo, } \text{La}_a\text{W}_b\text{O}_{12-y} \text{ (I'')}$$

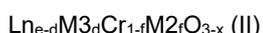
con las variables como se han definido anteriormente.

45 Son composiciones preferidas: $\text{Nd}_5\text{LaW}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_5\text{CeW}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_5\text{PrW}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_5\text{EuW}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_5\text{TbW}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_5\text{SmW}_{1,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{WMo}_{0,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{W}_{0,6}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{WRe}_{0,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{W}_{0,6}\text{Re}_{0,5}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{WU}_{0,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{W}_{0,6}\text{U}_{0,5}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{WCr}_{0,1}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{W}_{0,6}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{12-5}$, $\text{Nd}_6\text{WNB}_{0,1}\text{O}_{12-5}$ y $\text{Nd}_6\text{W}_{0,6}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{12-5}$ (por ejemplo, véase Escolástico et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11124-11131).

50 Hay disponibles composiciones dopadas similares para $\text{La}_{5,4}\text{WO}_{12-5}$ dopadas con Nd, Ce, Tb, Y, Mo y Re disponibles en Seeger et al. *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 10375-10386 y Zayas-Rey et al. *Chemistry of Materials* 25 (2013) 448-456.

Óxido metálico mixto

55 El volframato de tierra rara de fórmula (I) se combina con un óxido metálico mixto de Fórmula (II). El óxido metálico mixto de Fórmula (II) es un cromato de lantano y puede doparse en el sitio de Ln y el sitio de Cr.



60 en la que

Ln es Y, un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos;

M3 es un metal seleccionado entre Ca, Sr o Ba;

65 M2 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Ga, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu o una mezcla de los mismos;

e es de 0,95 a 1;
d es de 0,4 a 0,01;
f es de 0 a 0,5; y

x es un número de manera que la fórmula (II) no esté cargada, por ejemplo, x es $0 \leq x \leq 0,5$.

5 Se apreciará que el valor de x en la fórmula (II) está intrínsecamente vinculado a las cantidades de Ln, M3, M2 y Cr presentes. Dependiendo del estado de oxidación del ion Ln y la cantidad y estado de oxidación del Cr presente y cualesquier dopantes, puede encontrarse el valor de x requerido para equilibrar la fórmula. Este valor garantiza, por tanto, que el óxido metálico mixto no esté cargado.

10 Preferentemente, la relación de Ln/Cr y el subíndice "x" están relacionados de manera que el compuesto de fórmula (I) no esté cargado para un ion Ln^{3+} , ion Cr^{+} y ion O^{2-} .

15 M2 puede sustituir hasta la mitad de la cantidad de Cr y, por tanto, f puede ser de hasta 0,5. En una realización adicional M2 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Ga, Co, Ti, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu, o una mezcla de los mismos, preferentemente Al, Ga, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu, o una mezcla de los mismos. En una realización preferida M2 es Ni, Co, Fe, Ti, Mg o Mn, preferentemente Ni, Fe, Mg o Mn.

20 Se prefiere, sin embargo, si M2 está ausente. Por tanto, son compuestos preferidos de fórmula (II):



con las variables como se han definido anteriormente.

25 Preferentemente d es de 0,01 a 0,2, tal como 0,15.

Ln es preferentemente Y o un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de dichos elementos. Ln es preferentemente La, Y, Tb, Nd, Gd, Er, Ce, Pr y Eu. Idealmente, Ln es La, Nd, Gd, Ce, Pr y Eu o una mezcla de los mismos. El ion metálico Ln es preferentemente La.

30 Ln está preferentemente en el estado de oxidación 3+.

El ion Cr está en el estado de oxidación 3+.

35 Son composiciones preferidas: $\text{LaCr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-5}$, $\text{LaCr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-5}$, $\text{LaCr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-5}$, $\text{LaCr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-5}$, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}(\text{Co}, \text{Ni})_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Cr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ como se publicó en Oishi et al. *Solid State Ionics* 178 (2007) 307-312, Baker, R. T. y Metcalfe, I. S., *Appl. Catal. A: General* 126, 297 (1995), Sfeir et al *Journal of Catalysis* 202 (2001) 229-244 y Koc et al *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995) 867-874 y el Sistema (La,Ca)(Cr,Co)O₃.

40 Síntesis

45 Los volfratos de tierras raras y óxidos metálicos mixtos de la invención pueden prepararse mediante reacción en estado sólido usando materiales de partida apropiados. La calcinación a temperaturas de 1200 °C o más permite la formación del óxido. La sinterización a temperaturas de 1500 °C o más permite la formación de componentes densos del óxido.

50 Más recientemente, los volfratos de tierras raras de la invención se han fabricado usando síntesis de secado por congelación, tal como se describe en *Dalton Trans* 2009, 10273-10283.

55 Los volfratos de tierras raras de la invención también pueden fabricarse mediante una vía de pirólisis por pulverización. Se normalizan soluciones acuosas estables de los precursores (Ln y W) mediante termogravimetría y se mezclan para proporcionar la estequiometría deseada. Después, las soluciones se pirolizan por pulverización. La solución atomizada se descompone en la zona caliente del horno (850 °C) y se obtiene una mezcla de óxido metálico homogénea. Los polvos preparados de este modo después pueden calcinarse en aire seguido de molienda de bolas en etanol al 100 % durante 24 horas, secarse en un rotavapor y tamizarse a 250 μm. Puede usarse un procesamiento de calcinación diferente, de 600-900 °C, preferentemente de 700-800 °C. Esta es una vía más favorable para la fabricación de los volfratos de la invención cuando se usan como la membrana.

60 Por tanto, es favorable usar polvo pirolizado por pulverización para la formación de membrana y polvo de reacción en estado sólido como material de soporte. Esto conforma un aspecto adicional de la invención.

65 En *Chem Matter*, 2009, 21, 3079-3089, se describe un método de síntesis de formación de complejos de sol-gel para la formación de volfratos de lantano. Por tanto, la técnica permite la formación de los óxidos metálicos mixtos de la invención y puede usarse cualquier técnica conveniente.

Con el fin de introducir dopantes tales como iones de Mo dentro de los óxidos metálicos mixtos de la invención, puede usarse una cantidad del equivalente de Mo del compuesto W normalmente empleado en la síntesis. De este modo, si la reacción de óxido metálico mixto implica compuesto WX entonces el experto puede simplemente reducir la cantidad de WX y añadir una cantidad apropiada de MoX. Por ejemplo, puede emplearse MoO₃ en lugar de WO₃ y así sucesivamente. La cantidad de Mo añadido es simplemente un reflejo de la estequiometría deseada.

La manipulación de la estequiometría se consigue normalmente mediante la variación de las cantidades de material de partida empleadas.

Los óxidos metálicos mixtos de fórmula (II) de la invención pueden prepararse mediante una vía química suave, como se describe en el documento US 2004/0241071 en el que se disuelven las cantidades apropiadas de los óxidos binarios o carbonatos o nitratos. Después se aplica una vía de sol-gel de ácido cítrico que produce polvos cristalinos después de la calcinación a temperaturas elevadas por encima de 800 °C.

El material de fase sólida formado mediante estos procesos puede necesitar manipularse adicionalmente para la fabricación de una membrana. La molienda de estos materiales, cuando sea necesario, se consigue convencionalmente, por ejemplo, usando un molino de ágata y normalmente se realiza en alcohol, por ejemplo, isopropanol. Éste se retira antes de una etapa de calcinación.

La calcinación puede tener lugar a cualquier temperatura útil dependiendo de la naturaleza del material, por ejemplo, una temperatura de 800 a 1700 °C como se conoce en la técnica, por ejemplo, de 1000 a 1500 °C. Se prefiere que la calcinación se realice hasta que se forme un material de fase única. Esto puede determinarse fácilmente mediante análisis por difracción de rayos X.

El polvo puede comprimirse y sinterizarse. La compresión y la sinterización puede realizarse usando condiciones conocidas. Por ejemplo, la compresión se realiza normalmente a temperatura ambiente en cualquier prensa convencional y la sinterización puede ocurrir a temperaturas de hasta 1600 °C, por ejemplo, de 800 a 1500 °C, preferentemente de 1000 a 1450 °C, por ejemplo, de 1200 °C a 1400 °C.

Los polvos formados mediante los procesos anteriores pueden ser de una única fase y son normalmente submicrométricos en tamaño y no aglomerados. Los tamaños de partículas postcalcinación pueden ser de 10 a 1000 nm, preferentemente de 100 a 800 nm, especialmente de 200 a 600 nm de diámetro.

Después, los polvos hechos mediante los procesos definidos anteriormente son adecuados para la mezcla para proporcionar la capa conductora de material compuesto que comprende una combinación de un volframato de tierra rara y un óxido metálico mixto. La mezcla puede realizarse mediante molienda de los polvos juntos, por ejemplo, usando un molino de ágata y normalmente se realiza en alcohol, por ejemplo, etanol. Después, el polvo se seca y se comprime en microgránulos. Para las membranas, los valores de tamaño de partícula son preferentemente de 100-800 nm, especialmente de 200-600 nm de diámetro.

Membrana

Las membranas conductoras de protones de la invención comprenden un volframato de tierra rara de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente combinado con un óxido metálico mixto de fórmula (II) como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

En todas las realizaciones, se prefiere que la relación de peso del volframato de tierra rara (I) al óxido u óxidos metálicos mixtos en la capa conductora sea de entre 5:1 y 1:5, tal como de 3:1 a 1:3, preferentemente de 2:1 a 1:2, especialmente aproximadamente 1:1. El tamaño de partícula de ambos componentes es preferentemente inferior a 5 µm, especialmente inferior a 1 µm.

El espesor de la capa conductora de la membrana cerámica de la invención puede variar, sin embargo, se prefiere que sea inferior a 100 µm de espesor, tal como inferior a 80 µm de espesor, especialmente inferior a 50 µm de espesor. Se prefiere que la membrana de la invención sea impermeable a los gases después de que se haya sinterizado.

La conductividad de protones de la membrana de la invención a 700 °C puede ser de al menos 1×10^{-4} S/cm, tal como de 1×10^{-3} S/cm, preferentemente de al menos $1,5 \times 10^{-3}$ S/cm, especialmente de al menos 2×10^{-3} S/cm.

La membrana de la invención preferentemente poseerá una conductividad electrónica superior a aproximadamente 0,01 S/cm, tal como de 0,1 S/cm, preferentemente de al menos 0,5 S/cm, especialmente de al menos 1 S/cm en condiciones reductoras y/o condiciones oxidantes.

Se apreciará que la conductividad electrónica variará dependiendo de las condiciones. Los valores anteriores se determinan preferentemente siguiendo los protocolos de los ejemplos.

El óxido metálico mixto de fórmula (II) tiene preferentemente una estructura de perovskita.

En todas las realizaciones, se prefiere adicionalmente que la capa conductora de la membrana conductora de protones esté recubierta en ambos lados con un recubrimiento conductor de electrones poroso o recubrimiento permeable a hidrógeno denso. Este recubrimiento preferentemente comprende un material de fase única. El material de una fase única puede seleccionarse entre un metal o aleación a base de metal o compuesto cerámico. Los ejemplos de metales incluyen Pt, Au, Ir, Ag o Ni, Pd. Los ejemplos de aleaciones metálicas incluyen, PdAg o PdCu. Los ejemplos de compuestos cerámicos incluyen carburos tales como Mo₂C y óxidos tales como Cr₂O₃. Mucho más preferentemente, el material de fase única es Ni o Pt. También es preferible que el recubrimiento sea catalíticamente activo hacia la disolución o el desprendimiento de hidrógeno.

El recubrimiento conductor poroso tiene preferentemente un espesor inferior a 10 μm, especialmente inferior a 6 μm, tal como inferior a 4 μm. El tamaño de grano en el recubrimiento conductor es preferentemente inferior a 5 μm, especialmente inferior a 1 μm, tal como inferior a 0,2 μm. La porosidad abierta es preferentemente superior al 20 %, especialmente superior al 30 %, tal como superior al 40 %.

El recubrimiento de electrones poroso actúa como un catalizador y un recolector y distribuidor de electrones. Esto ayuda a potenciar la distribución de electrones en la capa conductora.

En la realización más simple, la membrana conductora de protones de la invención es autoportante. Una mezcla del volframato de tierra rara y óxido metálico mixto, hecha como se ha descrito anteriormente, puede emplearse simplemente como una membrana. Se prefiere, sin embargo, que la membrana de la invención tenga múltiples capas y se forme a partir de la capa conductora, una capa del catalizador de deshidrogenación y, opcionalmente, una capa de soporte. Preferentemente, la capa conductora tiene un recubrimiento conductor de electrones poroso, como se ha descrito anteriormente, en ambos lados.

La membrana conductora de protones normalmente se formará usando una capa de volframato de tierra rara y óxido metálico mixto que tenga un espesor como se ha descrito anteriormente. Puede usarse la alteración del espesor de la capa conductora de protones en la membrana para ajustar la selectividad del reactor para los protones.

La cantidad de catalizador, cuando está presente, es decir el espesor de la capa de catalizador, puede variar entre 50 μm y 1 mm, por ejemplo, dependiendo de la temperatura, la presión y el rendimiento diana.

Como alternativa, la membrana puede formarse simplemente a partir de la capa conductora y soporte opcional con la formación de catalizador de deshidrogenación, por ejemplo, un lecho compactado unido a la membrana.

Pueden usarse varias técnicas de película delgada para depositar películas delgadas de volframato de tierra rara y óxido metálico mixto con el fin de formar la membrana de la invención. Éstas incluyen:

- Serigrafía;
- Técnicas de deposición de vapor químico (DVQ);
- Métodos de deposición-por pulverización - por ejemplo, deposición por pulverización ultrasónica (DPU);
- Deposición electroforética;
- Recubrimiento por centrifugación e inmersión;
- Recubrimiento en suspensión; e
- impregnación.

La serigrafía, la deposición por pulverización y el recubrimiento por centrifugación/inmersión son técnicas preferidas. La serigrafía es fácil de aumentar a escala y puede conseguir fácilmente espesores de hasta 10 μm.

La membrana preferentemente se formará como una membrana plana o membrana tubular.

En una realización planar la membrana se deposita preferentemente sobre un soporte poroso usando una técnica de serigrafía.

Existen diversas opciones para la formación de membranas y puede usarse cualquier método conocido en la técnica. El volframato de tierra rara y el óxido metálico mixto pueden preformarse y después usarse para formar una membrana o los precursores de los óxidos metálicos mixtos pueden formar una membrana formándose la membrana conductora de protones final tras la calcinación.

Por tanto, puede fabricarse una tinta homogénea del volframato de tierra rara y óxido metálico mixto usando productos químicos orgánicos adecuados. Los polvos combinados, hechos mediante los métodos descritos anteriormente, pueden formarse en una suspensión estable. Una forma de conseguir eso es dispersar el volframato de tierra rara y óxido metálico mixto en un aglutinante con agentes dispersantes. Los aglutinantes incluyen la mezcla

de terpincol/etilcelulosa y son agentes dispersantes el ácido oleico y Solsperse 3000. Es importante que el agente dispersante se queme a temperaturas relativamente bajas para evitar residuos de carbono en el producto sinterizado. Esto proporcionará una suspensión estable del volframato de tierra rara y polvos de óxido metálico mixto.

5 Después, el soporte puede sumergirse, utilizando una técnica de recubrimiento por inmersión o la suspensión se pulveriza sobre el soporte usando una técnica de recubrimiento por pulverización o la suspensión se serigrafía sobre el soporte, etc. Después, el conjunto soporte-membrana se trata con calor (150-400 °C) para garantizar que la membrana soporte la unión.

10 En una realización planar alternativa, la membrana puede depositarse sobre el soporte poroso usando una técnica de recubrimiento por centrifugación. Puede hacerse una suspensión homogénea del volframato de tierra rara y óxido metálico mixto usando productos químicos orgánicos adecuados como se ha descrito anteriormente. Después, la suspensión puede depositarse sobre el soporte de agitación usando un aparato de recubrimiento por centrifugación.
15 El espesor de la película de membrana puede ajustarse mediante la cantidad depositada y, además, el número de depósitos. Entre cada depósito el conjunto membrana-soporte puede secarse para evaporar los disolventes orgánicos volátiles. Después, el conjunto membrana-soporte se cuece a la temperatura de sinterización deseada, que puede adaptarse al tamaño de partícula.

20 Para una membrana tubular, una técnica preferida es la deposición mediante recubrimiento por pulverización. Una suspensión estable del volframato de tierra rara y óxido metálico mixto se pulveriza sobre el soporte tubular utilizando un aparato de recubrimiento por pulverización, a un espesor de película de membrana adecuado. Después, los tubos recubiertos se tratan térmicamente a una temperatura de sinterización adecuada.

25 El recubrimiento por inmersión es una opción adicional en el presente documento. Puede prepararse una suspensión con propiedades humectantes deseadas y pueden sumergirse tubos de soporte en dicha suspensión un número de veces seleccionado, dependiendo del espesor deseado de la película de membrana con una etapa de secado entre medias de cada deposición. El conjunto membrana-soporte puede tratarse con calor nuevamente a una temperatura de sinterización adecuada.

30 Por tanto, el experto en la materia es capaz de preparar membranas conductoras de protones de la invención.

Los principios de funcionamiento no son dependientes de la estructura del reactor y, por tanto, son los mismos para un diseño planar y para un diseño tubular.

35 Puede necesitarse regenerar las membranas periódicamente. Esto puede conseguirse con lavado exhaustivo con oxígeno.

40 Soporte

Puede ser necesario el uso de un soporte de membrana para llevar la capa conductora y/o el catalizador. En algunas realizaciones, la membrana de la invención es autoportante, sin embargo, el uso de un soporte está dentro del alcance de la invención. El soporte debe ser inerte, poroso y capaz de tolerar las condiciones dentro del reactor de membrana.

45 Las siguientes son propiedades importantes para el soporte:

- Poroso
- Químicamente compatible con la membrana - no reacciona para formar una fase aislante secundaria o con el ambiente gaseoso a altas temperaturas, especialmente en presencia de agua y CO₂;
- Mecánicamente compatible con la membrana – el coeficiente de expansión térmica debería coincidir preferentemente con el de la membrana.

Las siguientes son propiedades preferidas del soporte:

- Catalíticamente activo hacia la formación de agua;
- Conductor de protones y electrones - para aumentar el número de límites de fase triple donde tiene lugar la formación de agua;
- Porosidad graduada hacia la membrana para facilitar la deposición de la membrana densa.

60 Normalmente, el soporte será un óxido metálico inerte tal como un óxido metálico alcalino o sílice o alúmina. Dichos soportes son bien conocidos en este campo. Los soportes pueden tener de 200-300 µm a 1 mm o más de espesor.

65 El diseño del material de soporte depende del diseño de todo el reactor. Normalmente, la membrana y, por tanto, cualquier soporte, serán planar o tubular. El término tubular se usa en el presente documento para señalar que una membrana está en forma de un "tubo de ensayo", es decir, un cilindro con una porción terminal semiesférica pero

abierto en el otro extremo.

En una realización tubular se extruyen tubos de soporte porosas. El soporte después se trata con calor para producir la resistencia mecánica deseada. En una realización planar, el material de soporte puede moldearse en cinta, también seguido de tratamiento térmico para proporcionar la resistencia mecánica deseada. En un proceso de moldeo en cinta, una suspensión del óxido normalmente se extiende uniformemente sobre una superficie horizontal plana por medio de una rasqueta. Después del secado, la película delgada formada puede retirarse, cortarse a la forma deseada y cocerse.

Para fabricar una estructura de soporte, ya sea como un soporte plano o como un tubo, puede producirse una tinta del material de soporte deseado ya sea usando agua como disolvente o un disolvente orgánico, opcionalmente, así como agentes estabilizantes. Para tener una porosidad controlada, con frecuencia se usa un material de relleno de poros, por ejemplo, negro de carbono. Después, la tinta puede moldearse en cinta o extruirse. El soporte posteriormente se cuece a una temperatura de cocción deseada, tal como de 600 a 1500 °C para producir soportes mecánicos robustos con una porosidad deseada.

Reactor

La membrana conductora de protones de la invención puede usarse en un reactor de membrana conductora de protones. Por reactor se entiende un recipiente en el que puede realizarse el proceso de la invención. La membrana puede consistir en dos o tres partes, el soporte, la capa conductora y, opcionalmente, el catalizador. El reactor comprende la membrana, el catalizador (si está presente y si eso no es parte de la membrana) y tiene una primera zona y una segunda zona separadas por la membrana formada a partir de la capa conductora. Puede no ser necesario un catalizador, por ejemplo, cuando el reactor se hace funcionar a altas temperaturas.

En la primera zona, la sustancia que se ha de deshidrogenar puede, en una realización, ponerse en contacto con el catalizador de deshidrogenación formando de este modo hidrógeno y un producto deshidrogenado. En una segunda realización, la sustancia que se ha de deshidrogenar se descompone en la primera zona, formando de este modo hidrógeno y un producto deshidrogenado. El hidrógeno pasa a través de la membrana conductora de protones, pero como esta membrana es selectiva, el producto deshidrogenado permanece dentro de la primera zona y puede recogerse desde la salida de la primera zona. No es necesario retirar todo el hidrógeno producido en la primera zona, aunque idealmente se retira una porción significativa para permitir la formación del producto favorable.

En la segunda zona, el hidrógeno que ha pasado a través de la membrana normalmente se oxida a agua mediante reacción con oxígeno o se convierte en algún otro compuesto que contiene hidrógeno en una reacción de oxidación. Como alternativa, podría usarse un gas de purga inerte para retirar el hidrógeno o puede aplicarse un vacío parcial en la segunda zona para reducir el contenido de hidrógeno. La idea en este caso es reducir el contenido de hidrógeno en la segunda zona para crear un gradiente de concentración para el hidrógeno entre las zonas primera y segunda. Como el hidrógeno es arrastrado de la primera a la segunda zona, la concentración de hidrógeno en la primera zona disminuye fomentando de este modo la deshidrogenación en la primera zona.

Preferentemente, un gas de purga pasa a través de la segunda zona. Como se ha señalado anteriormente, el óxido metálico mixto es estable en presencia de aire para que el aire pueda usarse como gas de purga. Esto es atractivo ya que el aire es libre a diferencia de los gases inertes utilizados convencionalmente en la técnica.

En presencia de aire, el hidrógeno reacciona con oxígeno para formar agua que puede retirarse.

El proceso tiene lugar a una temperatura de 300 a 1200 °C, preferentemente de 400 a 900 °C. Se prefiere que el reactor esté a esta temperatura cuando se añade la sustancia que se ha de deshidrogenar.

Ha de tenerse en cuenta que la reacción de oxígeno e hidrógeno es exotérmica por lo que puede ser necesario el control de la temperatura. Sin embargo, las reacciones de deshidrogenación son, con frecuencia, endotérmicas. El proceso de la invención normalmente se realiza a una temperatura de 300 a 1200 °C, preferentemente de 400 a 900 °C lo que significa que el calor generado por la reacción de hidrógeno y oxígeno también puede usarse para mantener la temperatura dentro del reactor entero.

También es posible usar presión elevada en el proceso de la invención. Esto es atractivo en el caso del reformado con vapor, donde la presión de vapor de agua se aumentará la permeabilidad a hidrógeno de la propia membrana como resultado de la hidratación aumentada.

Como alternativa a un gas que contiene oxígeno o gas inerte de purga, el hidrógeno puede retirarse usando un vacío parcial.

El reactor tendrá una entrada y una salida en ambas zonas para permitir que los reactivos entren y los productos/desechos salgan del reactor.

Por tanto, la primera zona comprenderá una entrada para la sustancia que se ha de deshidrogenar y una salida para el producto deshidrogenado. Se apreciará que también puede retirarse algo de sustancia sin reaccionar y puede ser necesaria una separación de producto/reactivo. La sustancia sin reaccionar puede, por supuesto, alimentarse de nuevo al reactor.

5 En algunas realizaciones, la segunda zona tendrá también una entrada para el gas de purga y una salida para retirar el gas de purga y los productos de reacción de hidrógeno/gas de purga. Como alternativa, la segunda zona puede tener solamente una salida para retirar hidrógeno usando vacío.

10 El experto será capaz de idear ajustes de reactor para realizar el proceso del presente documento.

Catalizador de deshidrogenación

15 El reactor de la invención, en una realización preferida, debería comprender un catalizador de deshidrogenación. El catalizador específico depende de la reacción específica para la que se ha de usar el reactor de membrana, pero puede seleccionarse fácilmente por el experto en la materia. El catalizador de deshidrogenación puede formar parte de la membrana en sí o el catalizador podría simplemente estar presente en la primera zona del reactor. El experto puede idear cualquier disposición adecuada para garantizar que el catalizador realice su función deseada.

20 El catalizador de deshidrogenación cataliza la deshidrogenación de la sustancia de interés. El catalizador de deshidrogenación es preferentemente un catalizador poroso, pero idealmente debería tener cierta conductividad de electrones y protones ya que puede ser necesario transportar estas especies a través del catalizador en la membrana.

25 Puede usarse cualquier catalizador de deshidrogenación a condición de que sea capaz de funcionar en las condiciones de la reacción que se describe en detalle a continuación. También se prefiere que el catalizador de deshidrogenación pueda funcionar en presencia de ácidos y de aire. Idealmente, el catalizador utilizado es uno para la deshidrogenación de alcanos.

30 Los catalizadores adecuados incluyen óxidos de la primera fila de metales de transición tales como Ni, Fe, Pt, Ag, Pd y sus aleaciones. Estos pueden estar soportados sobre óxidos de metales alcalinos. Son ejemplos adecuados O_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 y V_2O_5 .

35 Algunos compuestos de perovskita pueden ser adecuados como catalizadores tales como los de fórmula $AB_{1-q}B'_qO_{3-z}$ donde A = Ca, Sr o Ba; B = Ce, Tb o Pr; B' = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni o Cu o combinaciones de los mismos; y $0,02 < q < 0,5$. El valor de z garantiza que los compuestos no estén cargados.

40 Preferentemente, sin embargo, el catalizador es una zeolita. Son zeolitas preferidas las que tienen la estructura TON y MTW. Son estructuras específicamente preferidos ZSM-22 y ZSM-12, por ejemplo, ZSM-2 (similares a MTW).

45 Son zeolitas altamente preferidas las zeolitas ZSM-5-, especialmente las zeolitas HZSM-5, donde el metal es Mo, W, Fe, V o Cr, enumerados comenzando por la actividad más alta.

Para la deshidrogenación del metano, el catalizador más preferido es una H-ZSM5 con un metal activo con una actividad notificada en el orden $Mo > W > Fe > V > Cr$.

Para la deshidrogenación del etano, los catalizadores preferidos incluyen Cr_2O_3 , MoO_3 y V_2O_5 soportados en alúmina.

50 Para la deshidrogenación durante el reformado con vapor, los catalizadores preferidos incluyen Ni soportado.

La elección del metal depende del diseño, de la actividad deseada y de la compatibilidad con el reactor de membrana.

55 También puede usarse un catalizador en la segunda zona (lado de reducción) de la membrana, pero esto no es esencial. Este catalizador ayudará a la conversión del hidrógeno que pasa a través de la membrana en agua u otro recipiente de hidrógeno.

60 Son ejemplos de un catalizador de este tipo Ag, un óxido metálico mixto de lantano/cerio cobalto (por ejemplo, $La_{1-q}Sr_qCoO_{3-z}$ donde $0,2 \leq q \leq 0,5$, z para igualar) o un óxido de cobalto metálico mixto (por ejemplo, $ACo_{1-q_1}M_{q_1}O_3$ donde A = Ca, Sr y Ba y M = Fe, Co y Ni donde $0 \leq q_1 \leq 0,5$).

Estos catalizadores, normalmente en forma de polvos, pueden obtenerse en el mercado.

65 En una realización, el catalizador se depositará sobre la membrana. Esto se conseguirá mediante técnicas tales como recubrimiento por inmersión o impregnación, en las que el catalizador se dispersa en una solución. Después,

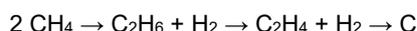
la membrana se trata térmicamente de manera que el catalizador se adhiera a la superficie de la membrana.

Una segunda realización incluye un reactor donde el catalizador descansa libremente encima de o en frente de la membrana. El catalizador puede estar en forma de polvo con un tamaño de partícula adaptado. El catalizador no se adhiere a la membrana. En esta realización, el catalizador puede, por tanto, intercambiarse fácilmente si se necesita regenerar externamente.

Sustancia

Se prefiere que el compuesto para la deshidrogenación sea un hidrocarburo, especialmente un hidrocarburo saturado tal como un alcano o cicloalcano. Especialmente preferentemente, el alcano es un alcano C₁₋₄, mucho más especialmente metano (por ejemplo, gas natural), etano, propano o butano.

El metano se deshidrogena de acuerdo con la ecuación:



Usando un catalizador de Mo HZSM-5, el mecanismo de la reacción parece implicar la conversión de CH₄ en C₂H₄ sobre, por ejemplo, carburo u oxocarburo de molibdeno y la conversión adicional de C₂H₄ en productos aromáticos en los sitios ácidos dentro de los canales de la zeolita.

Se apreciará que es necesario detener la reacción de deshidrogenación antes de la formación de coque. Esto se consigue usando una combinación de factores tales como la conductividad ideal de la membrana y un catalizador adecuado. La temperatura y la presión también pueden usarse para ajustar el equilibrio de la reacción anterior.

Se apreciará también que cualquier alqueno formado puede dimerizarse o trimerizarse en las condiciones del reactor para formar, por ejemplo, benceno.

La conversión de sustancia conseguida en la presente invención es de preferentemente al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 97 % en peso, por ejemplo, del 99 % en peso o más. Esto significa que casi toda la sustancia (normalmente un alcano) alimentada al reactor se convierte en el producto deshidrogenado deseado (normalmente un alqueno).

Además, se prefiere que la selectividad sea preferentemente de al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 97 % en peso, por ejemplo, cercana al 100 % en peso. Esto significa que el producto deshidrogenado formado es puro en al menos un 95 % en peso, es decir, casi no hay impurezas presentes en absoluto.

También se prefiere que el compuesto de deshidrogenación sea una mezcla de alcanos y agua como en el reformado con vapor. El metano se reforma con vapor de acuerdo con la siguiente ecuación:



Usando un catalizador que contiene Ni, la conversión aumenta mediante la retirada del hidrógeno. La reacción de reformado con vapor es endotérmica y el calor puede suministrarse mediante transferencia de calor a través de la membrana desde la reacción exotérmica entre el hidrógeno permeado y el aire barrido. La membrana permite la gestión del calor dentro del sistema.

Además, en comparación con el uso de membranas de metal complejas o de perovskitas inestables de la técnica anterior, la membrana conductora de protones de la presente invención es estable incluso en condiciones químicamente duras a altas temperaturas.

También se prevé que la membrana y el reactor del inventor puedan usarse en la descomposición de sulfuro de hidrógeno. El volframato de tierra rara y óxidos metálicos mixtos de la invención son estables en atmósferas que contienen azufre y son, por tanto, ideales para su uso en la descomposición de H₂S. En este caso, el catalizador utilizado debe ser uno que permita la descomposición de sulfuro de hidrógeno tal como las tioespinelas AB₂S₄ (donde A es un ion del grupo VIII 2+ y B es un ion del grupo VIII 3+ de iones, por ejemplo, FeFe₂S₄) o WS₂.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y Figuras.

Ejemplos

Preparación de los materiales

Preparación mediante sol-gel (método Pechini)

Volframato de tierra rara [LWO] (La_{5,55}WO_{12-δ})

El método de preparación empleado en el presente documento se basa en la vía de complejación de citrato. El óxido de lantano se disolvió en ácido nítrico caliente concentrado (al 65 % en vol.) en proporción estequiométrica y el nitrato resultante formando complejo usando ácido cítrico en una relación molar 1:2 de carga de cationes a ácido cítrico. Se preparó otra solución para los cationes B (pureza > 99 %), usando volframato de amonio y haciéndolo formar complejo con ácido cítrico (Fluka, 99,5 %) en la misma relación. La formación de complejo del metal en ambos casos fue promovida por el tratamiento térmico a 120 °C durante 1 hora. Ambas soluciones se neutralizaron mediante la adición controlada de hidróxido de amonio (al 32 % en peso) y se mezclaron a temperatura ambiente. La solución resultante se concentró gradualmente mediante calentamiento gradual con agitación hasta 150 °C seguido de formación de espuma. El producto resultante se calcinó posteriormente en aire para eliminar la materia carbonosa y para promover la cristalización del óxido mixto. Los materiales finales se recoció a 800 °C.

Óxido metálico mixto [LSC](La_{0,85}Sr_{0,15}CrO_{3-δ})

El método de preparación fue similar al empleado para LWO. En este caso se usaron carbonato de Sr y óxido de Cr(VI) como compuestos de partida. La temperatura de sinterización final fue de 800 °C.

Para la preparación del material compuesto, se molieron con bolas polvo de LSC y polvo de LWO juntos en una relación en peso 1:1 en etanol durante 8 horas y después el polvo seco se comprimió en microgránulos.

Técnica de difracción de rayos X y MEB

La DRX se realizó en un Philips X'Pert Pro equipado con un detector X'celerator usando radiación Cu K_α monocromática. Se registraron patrones de DRX en el intervalo 2θ de 20 ° a 90 ° y se analizaron usando el software X'Pert Highscore Plus (PANalytical).

La microestructura de las membranas de material compuesto se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDE) en un microscopio electrónico JEOL JSM6300.

Procedimiento de ensayo de permeación de hidrógeno

La membrana de material compuesto utilizada en las mediciones de permeación de hidrógeno consistió en un disco estanco a los gases de 700-400 μm de espesor con un diámetro de 15 mm sinterizado a 1550 °C. Ambos lados del disco se recubrieron mediante serigrafía con una capa 20 μm de una tinta de Pt (Mateck, Alemania) con el fin de mejorar la actividad catalítica de la muestra.

Se realizaron mediciones de permeación en un reactor de doble cámara de cuarzo. Se separó el hidrógeno (100 ml/min) de una mezcla de H₂-He (seco o saturado en agua a 25 °C) usando argón como gas de barrido (150 ml/min). La humidificación de alimentación y de barrido se consiguió mediante saturación a 20 °C usando agua Milli-Q. A partir del contenido de hidrógeno medido en el lado del argón (lado del permeado) y el caudal de argón, se calculó la tasa total de permeación de hidrógeno, suponiendo la ley del gas ideal. Los flujos de permeación (ml·min⁻¹·cm⁻²) se calcularon dividiendo las tasas de permeación por el área superficial efectiva de las membranas. El contenido de hidrógeno en el lado del permeado se analizó utilizando micro-CG Varian CP-4900 equipado con Molsieve5A, capilar de vidrio PoraPLOT-Q y módulos CP-Sil. El análisis cualitativo de la concentración de agua se realizó en el canal PoraPLOT-Q. El sellado se realizó utilizando anillos de oro y se consiguió un sellado aceptable cuando la concentración de helio fue inferior al 5 % del H₂ permeado. Los datos notificados se consiguieron en el estado estacionario después de treinta minutos de estabilización y cada ensayo se repitió al menos tres veces para minimizar el error de análisis, obteniendo una desviación típica experimental de 10⁻⁴.

Procedimiento de medición de la conductividad

Se realizaron mediciones de conductividad de DC de cuatro puntos convencionales como una función de la temperatura para 4 ambientes diferentes: H₂ seco, H₂+ H₂O (al 2,5 % en vol), D₂ seco y D₂ + D₂O (al 2,5 % en vol), donde el hidrógeno y deuterio se diluyen en He (al 95 %). Se suministró una corriente constante mediante una fuente de corriente programable (Keithley 2601), mientras que la caída de tensión a través de la muestra se detectó mediante un multímetro (Keithley 3706).

ResultadosDRX

La compatibilidad de las dos fases de óxidos después de la sinterización de la membrana se evaluó mediante difracción DRX y los resultados se muestran en la Figura 1. Los patrones de DRX confirman una buena mezcla.

MEB

La mezcla de las dos fases de óxidos metálicos también se evaluó mediante análisis por MEB realizado sobre una membrana de material compuesto 50/50 (Figura 2). La Figura 3 presenta el análisis por MEB de una membrana de material compuesto LWO/LSC en comparación con una membrana toda de LSC, ambas sinterizadas a 1550 °C. Los granos en la membrana de material compuesto tienen un tamaño de grano promedio de aproximadamente 2 μm , mientras que los granos están bien sinterizados y la porosidad restante es insignificante. En el caso de la membrana toda de LSC (Figura 3, imagen de la derecha), la porosidad de la membrana es todavía muy alta debido a la actividad de sinterización baja de LSC.

A continuación, se repitió el análisis por MEB después de la deposición de una capa de platino porosa a ambos lados de la membrana. Las imágenes de MEB se muestran en la Figura 4. La capa tenía aproximadamente 2-3 μm de espesor y era continua a lo largo de la superficie de la membrana de material compuesto. Como resultado, toda la superficie de los granos de LWO estaba conectada/en contacto/con el recubrimiento poroso de Pt, que actúa como catalizador y un colector/distribuidor de electrones. De hecho, toda la superficie de LWO está conectada a la fase de LSC que percola electrones a través del recubrimiento poroso superior. La Figura 5 es una representación esquemática del papel del recubrimiento electrónico en la función de las membranas de la invención.

Resultados de conductividad

Se presentan mediciones de conductividad total para LWO, LWO + LSC (material compuesto 50/50) y LSC en la Figura 6 como una función de la temperatura inversa en atmósferas de H_2 , D_2 , $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O}$ (donde H_2 y D_2 están diluidos (al 5 %) en helio (al 95 %) y $p_{\text{H}_2\text{O}}$ y $p_{\text{D}_2\text{O}}$ son 0,025 atm). En el caso de LWO, el transporte de protones prevalece hasta 800 °C como puede deducirse del efecto de hidratación ($\sigma_{\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{H}_2}$ y $\sigma_{\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2}$) y el efecto isotópico ($\sigma_{\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O}}$). Sin embargo, a temperaturas más altas, tanto la conductividad de tipo n como la conducción de oxígeno-ion prevalecen con respecto a la conducción de protones (como se analiza en Solís C., Escolástico S., Haugsrud R., Serra J. M., *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 111 24-11131). Se notifica que la conductividad de tipo p prevalece en LSC en todo el intervalo de temperaturas medido. Al mirar los resultados de conductividad, se observa el comportamiento de tipo p esperado, que se relaciona con la variación de p_{O_2} cuando el hidrógeno está humidificado, sin embargo, este comportamiento es muy similar al de los conductores de protones puros (efecto de hidratación y el efecto isotópico - véase San Jiang Ping, Li Liu, Khuong P. Ong, Ping Wu, Jian Li, Jian Pu. *Electrical conductivity and performance of doped LaCrO₃ perovskite oxides for solid oxide fuel cells*, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 82-89) y no pueden extraerse conclusiones claras en relación con el carácter conductor de protones de LSC. Puede observarse el mismo comportamiento que para LSC en los resultados de conductividad del material compuesto 50/50, que parece ser principalmente un conductor electrónico de tipo p; sin embargo, la magnitud de la humidificación del gas y el efecto isotópico son más bajos que en LSC. En resumen, la conductividad total del material compuesto es 10 veces inferior a la de LSC pero es 2 órdenes de magnitud superior a la LWO. El efecto de la proporción entre las fases de LWO y LSC sobre la conductividad total se muestra en la Figura 6 (gráfico de la derecha).

Permeación de hidrógeno

Espesor de la membrana y relación de componentes

Se investigó el efecto de la mezcla de las fases de LWO y LSC sobre la permeación/separación de hidrógeno. Se usaron membranas con un recubrimiento conductor de electrones poroso. Los resultados se muestran en la Figura 7. A 750 °C, la membrana de material compuesto 50/50 (0,7 mm de espesor) consigue flujos de hidrógeno de aproximadamente 0,1 ml/min*cm² mientras que la membrana toda de LWO (0,7 mm de espesor) presenta un flujo de aproximadamente 0,015 ml/min*cm². Se considera que la potenciación en la permeación de hidrógeno observada se debe a la mejora en la percolación de electrones mediante la adición tanto de (i) una fase principalmente conductora electrónica (LSC) como de (ii) un recubrimiento "distribuidor de corriente" en ambos lados de la membrana.

El efecto de la relación LWO/LSC en la membrana sobre el flujo de hidrógeno también se investigó a 700 °C, donde el transporte de protones es el mecanismo predominante. La membrana de material compuesto 50/50 (0,4 mm de espesor) consigue flujos de hidrógeno de aproximadamente 0,15 ml/min*cm² mientras que la membrana de material compuesto LWO/LSC 20/80 (0,4 mm de espesor) presenta un flujo de aproximadamente 0,025 ml/min*cm² a pesar de la conductividad total mucho más alta observada para este material compuesto (Figura 6). Este resultado sugiere que (1) la percolación de protones en LSC es menor que en LWO; (2) existe una relación óptima entre LWO y LSC, que también dependerá de la microestructura.

Para investigar el efecto del gradiente de potencial químico, el flujo se controló usando O_2 húmedo al 1 % como gas de barrido. Los resultados se proporcionan en la Figura 8, donde también se compara usando Ar húmedo como gas de barrido. El flujo de hidrógeno aumenta aproximadamente 5 veces moviéndose a condiciones de barrido oxidantes. Esto confirma que la conductividad electrónica en LWO/LSC es de tipo p en todo el intervalo de p_{O_2} y que puede usarse aire como gas de barrido para obtener un aumento en el gradiente de potencial químico y un aumento en el flujo de hidrógeno correspondiente.

No se sometió a ensayo una membrana de LSC al 100 % puesto que no era posible conseguir membranas de alta densidad (sin fugas), incluso después de la sinterización a temperaturas muy altas, lo que se cree que es debido a la baja actividad de sinterización de LSC y la evaporación de cromo asociada.

5 Humidificación y temperatura

La membrana de mejor rendimiento (LWO/LSC 50/50) se investigó adicionalmente para determinar los efectos de la humidificación y la temperatura sobre la permeación de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 9. El gráfico de la izquierda muestra el efecto de la humidificación de la corriente de barrido y de alimentación. Tener ambos lados de la membrana húmedos optimizó el flujo de hidrógeno. La permeación por vapor sigue siendo relevante, aunque el transporte de protones es el mecanismo predominante. El gráfico de la derecha ilustra el efecto de la concentración de hidrógeno (en He) en el intervalo de baja temperatura. El flujo más alto fue a 700 °C.

15 Atmósfera de CO₂

Se realizaron mediciones de permeación de hidrógeno usando CO₂ al 15 % en Ar como gas de barrido. Las mediciones se realizaron a 800 °C durante 3 días usando como gas de alimentación H₂ al 50 % en helio y se humidificaron ambos lados de la membrana. La Figura 10 muestra el flujo de hidrógeno en estas condiciones como una función del tiempo y puede observarse que la permeación de hidrógeno es estable en atmósferas de CO₂. El valor del flujo de hidrógeno es ligeramente inferior en comparación con el caso del uso de Ar puro como gas de barrido, lo que se atribuye a efectos de adsorción competitiva sobre la superficie membrana/catalizador entre CO₂, H₂ y H₂O.

Se realizaron otros ensayos de estabilidad y mostraron la alta estabilidad de los materiales compuestos de LSC/LWO incluso en CO₂ (Figura 11) y ambientes húmedos que contienen CO₂ + H₂S + HCN.

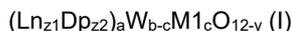
25 Recubrimiento poroso

La Figura 12 muestra los resultados de permeación para una membrana de material compuesto 50/50 con diferentes recubrimientos y espesor. El mejor resultado se obtiene cuando la membrana está recubierta con un recubrimiento de Pt poroso. La falta de un recubrimiento conductor electrónico poroso reduce sustancialmente la permeación, mientras que la aplicación de recubrimiento poroso de LSC mejora ligeramente la permeación de la membrana de material compuesto desnuda.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana cerámica conductora de protones que comprende una capa conductora, en la que dicha capa conductora comprende una mezcla de:

(i) un volframato de tierra rara de fórmula (I)



en la que

Ln es Y, un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos;

Dp es Y o un elemento con los números de 57 a 71 de la tabla periódica diferente de Ln;

Z1 es de 0,5 a 1;

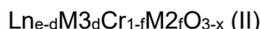
Z2 es de 0,5 a 0;

M1 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Mo, Re, V, Cr, Nb, U y Mn o una mezcla de los mismos; la relación molar de a:b es de 4,8 a 6, preferentemente de 5,3 a 6;

c es de 0 a $(0,5 * b)$; e

y es un número de manera que la fórmula (I) no esté cargada, por ejemplo, y es $0 \leq y \leq 1,8$; y

(ii) un óxido metálico mixto de fórmula (II)



en la que

Ln es Y, un elemento con los números de 57 a 71 o una mezcla de los mismos;

M3 es un metal seleccionado entre Ca, Sr o Ba;

M2 es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Ga, Co, Ti, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu o una mezcla de los mismos; preferentemente Al, Ga, Mg, Mn, Fe, Ni, Y, Sc, Yb y Lu o una mezcla de los mismos;

e es de 0,95 a 1;

d es de 0,4 a 0,01;

f es de 0 a 0,5; y

x es un número de manera que la fórmula (II) no esté cargada, por ejemplo, x es $0 \leq x \leq 0,5$.

2. Una membrana como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el volframato de tierra rara (i) es de fórmula (I')



en la que a, b, c e y son como se definen en la reivindicación 1.

3. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el óxido metálico mixto (ii) es de fórmula (II')



en la que Ln, e, d y x son como se definen en la reivindicación 1.

4. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la membrana está recubierta por ambas caras con un recubrimiento conductor de electrones poroso o un recubrimiento permeable al hidrógeno denso.

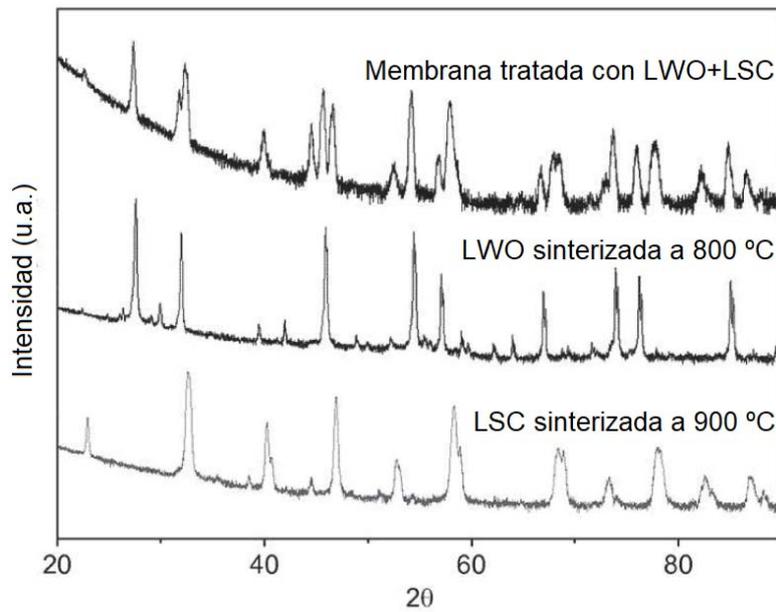
5. Una membrana como se reivindica en la reivindicación 4, en la que el recubrimiento conductor de electrones poroso es un material de fase única preferentemente seleccionado entre un metal, aleación a base de metal o un compuesto cerámico.

6. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, en la que el recubrimiento conductor de electrones poroso es Ni o Pt.

7. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que el recubrimiento conductor poroso tiene un espesor inferior a 10 μm , preferentemente inferior a 6 μm , más preferentemente inferior a 4 μm .

8. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la capa conductora es inferior a 100 μm de espesor, preferentemente inferior a 80 μm , más preferentemente inferior a 50 μm .

9. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación del componente (i) al componente (ii) es de aproximadamente 1:1.
- 5 10. Una membrana como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el tamaño de partícula de los componentes (i) y (ii) es inferior a 5 μm , preferentemente inferior a 1 μm .
11. Un reactor de membrana conductor de protones que comprende un catalizador de deshidrogenación y una membrana conductora de protones como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 12. Un reactor que comprende una primera zona que comprende un catalizador de deshidrogenación y una segunda zona separada de dicha primera zona por una membrana conductora de protones como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 15 13. Uso de una membrana conductora de protones como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en un proceso de deshidrogenación.
- 20 14. Un procedimiento para la deshidrogenación de una sustancia, por ejemplo, un alcano, que comprende introducir dicha sustancia en la primera zona de un reactor como se define en la reivindicación 12 para de este modo deshidrogenar dicha sustancia;
permitir que el hidrógeno formado durante dicha deshidrogenación pase a través de dicha membrana conductora de protones en dicha segunda zona;
introducir un gas de purga en dicha segunda zona, preferentemente para que reaccione con el hidrógeno; o
aplicar presión reducida en dicha segunda zona para retirar de este modo el hidrógeno de dicha segunda zona.



Patrones de los polvos de partida y la membrana de material compuesto final

FIG. 1

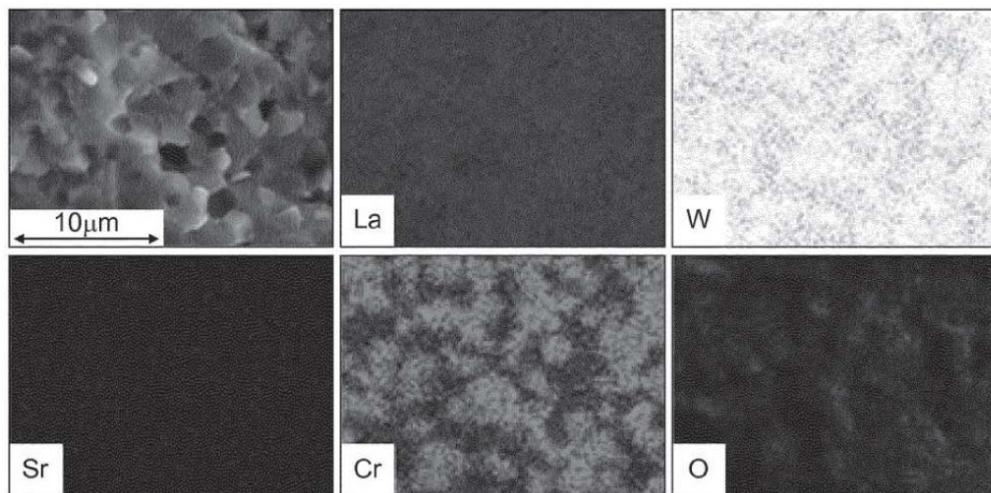
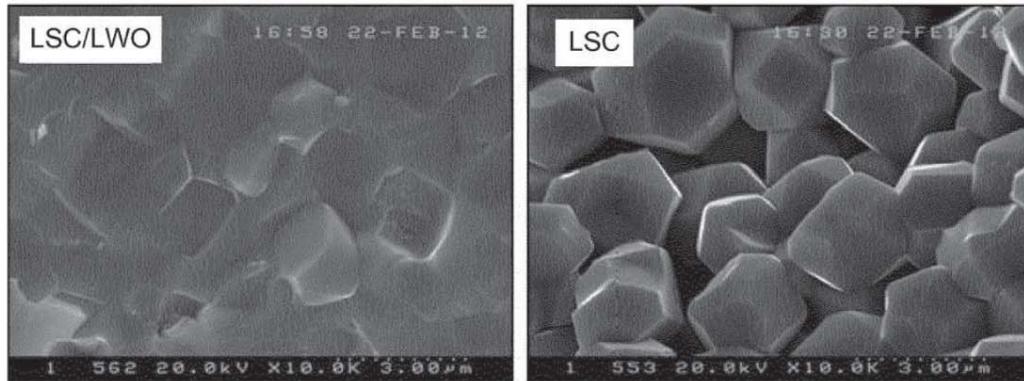


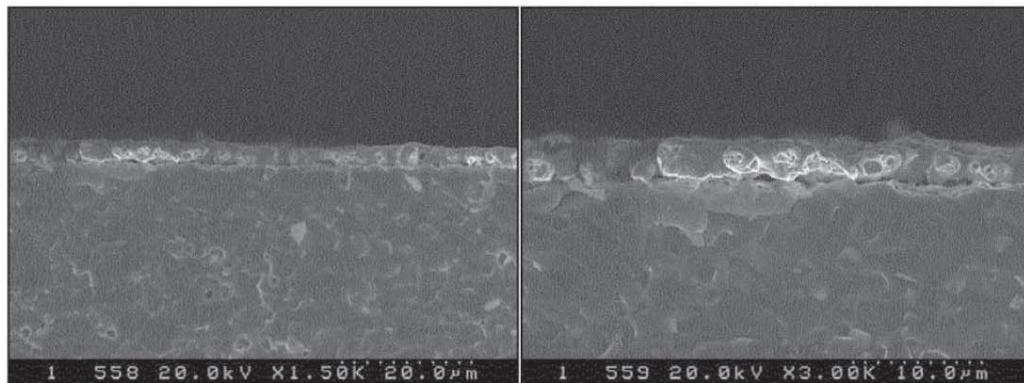
Imagen de MEB y análisis por EDE de una membrana de material compuesto 50/50

FIG. 2



Imágenes de MEB de una membrana de material compuesto 50/50 y una membrana de LSC

FIG. 3



Imágenes de MEB de una membrana de material compuesto 50/50 con el recubrimiento electrónico superior

FIG. 4

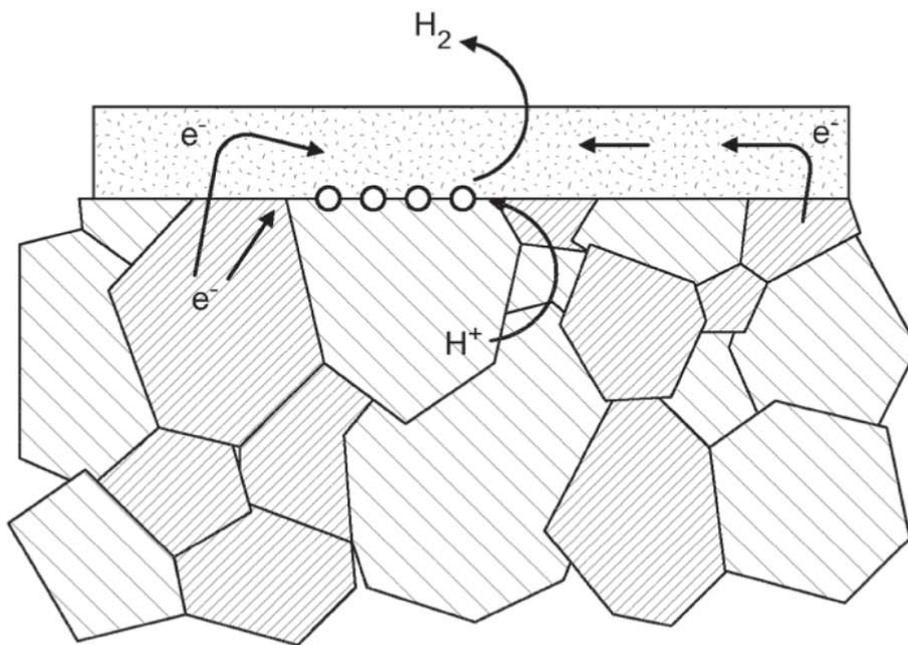
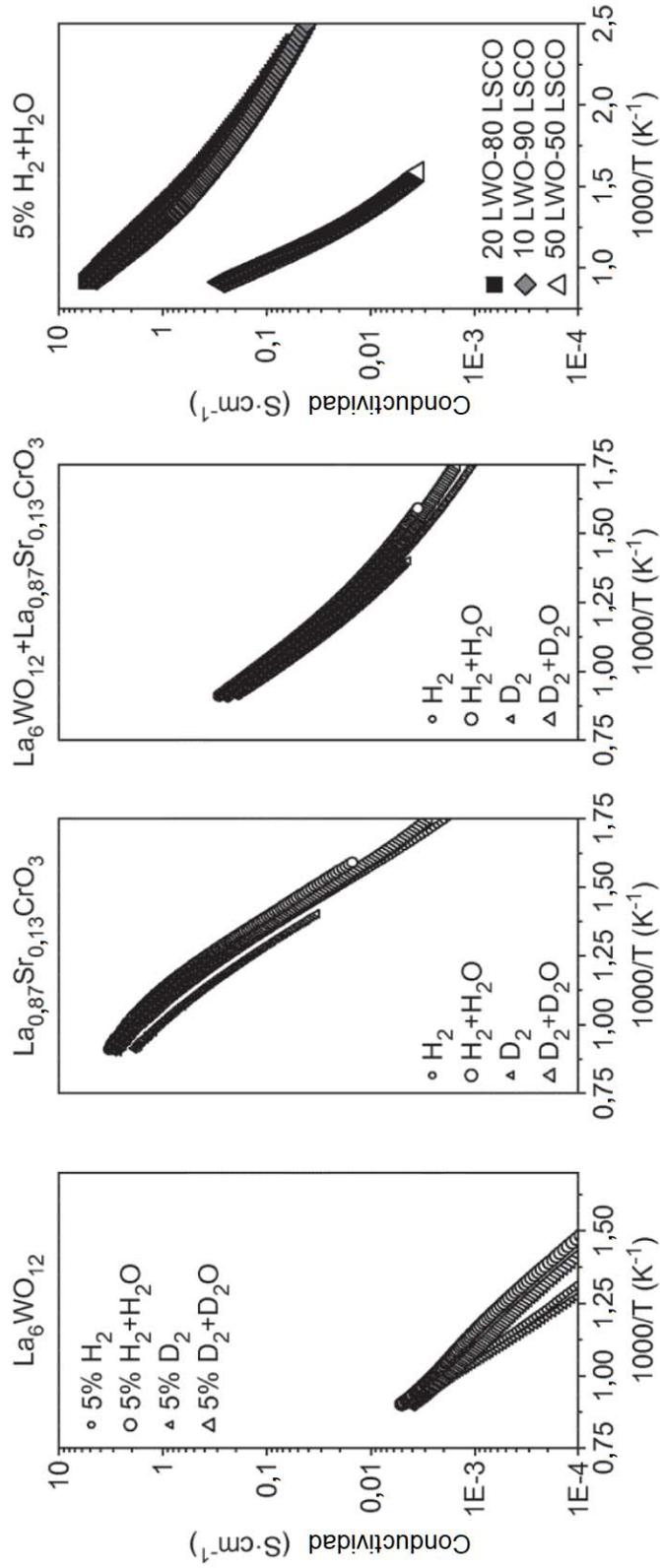


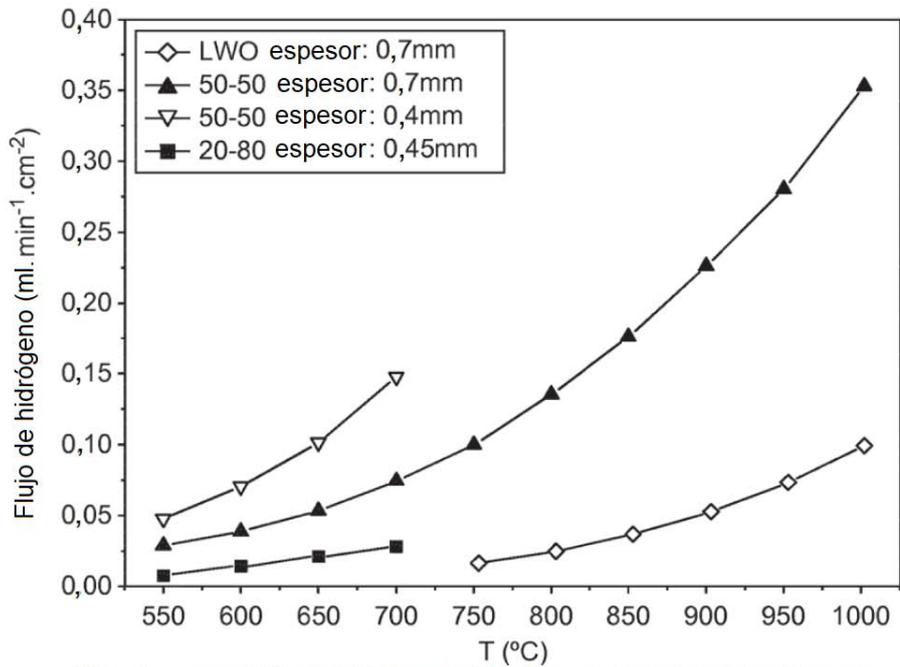
Ilustración esquemática de operación de membrana de la membrana de material compuesto recubierta con una capa electrónica porosa superior (granos oscuros = LSC y granos claros = LWO)

FIG. 5



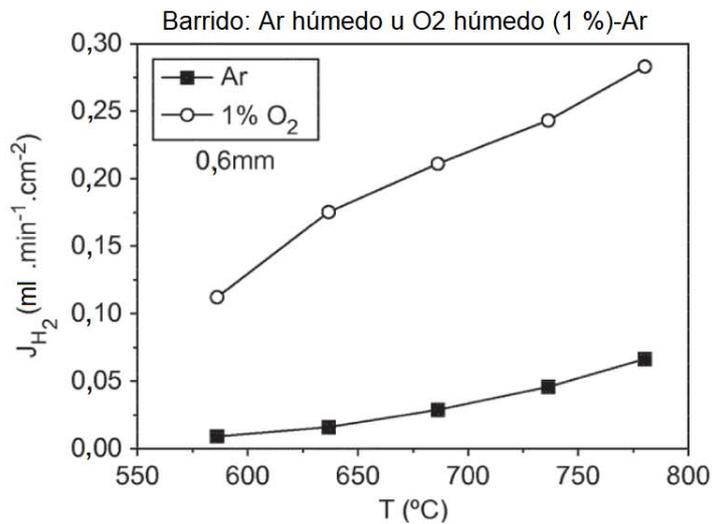
Conductividad total de LWO, LSC y diferentes materiales compuestos de LWO-LSC como función de la temperatura inversa medida en cuatro atmósferas reductoras diferentes: H_2 seco, H_2 + H_2O (al 2,5 % en vol), D_2 seco y D_2 + D_2O (al 2,5 % en vol) para LWO, LSC y LWO+LSC

FIG. 6



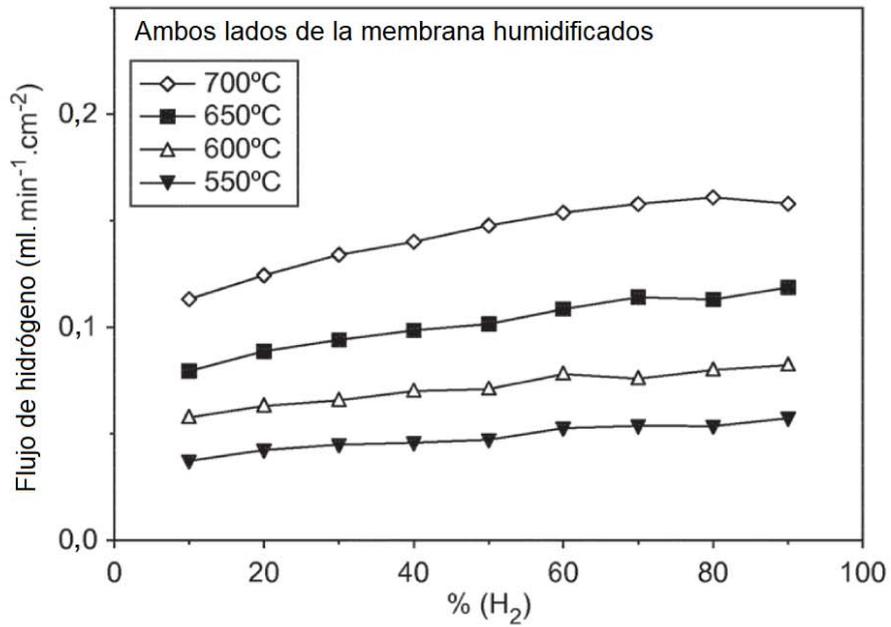
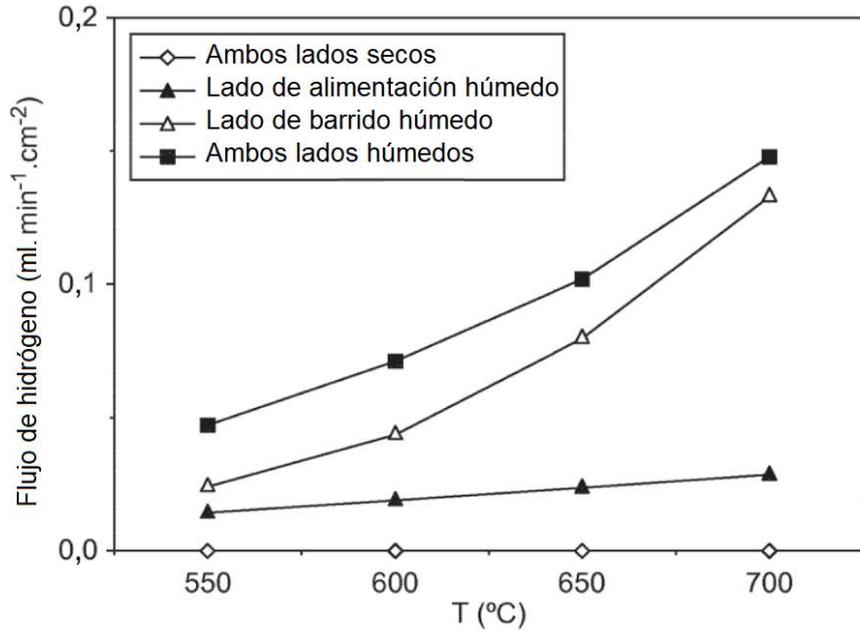
Flujo de separación de hidrógeno obtenido con tres diferentes tipos de membranas: toda de LWO (0,7 mm de espesor), material compuesto 50/50 LWO/LSC (0,7 y 0,4 de espesor) y material compuesto 20/80 LWO/LSC (0,45 de espesor)

FIG. 7



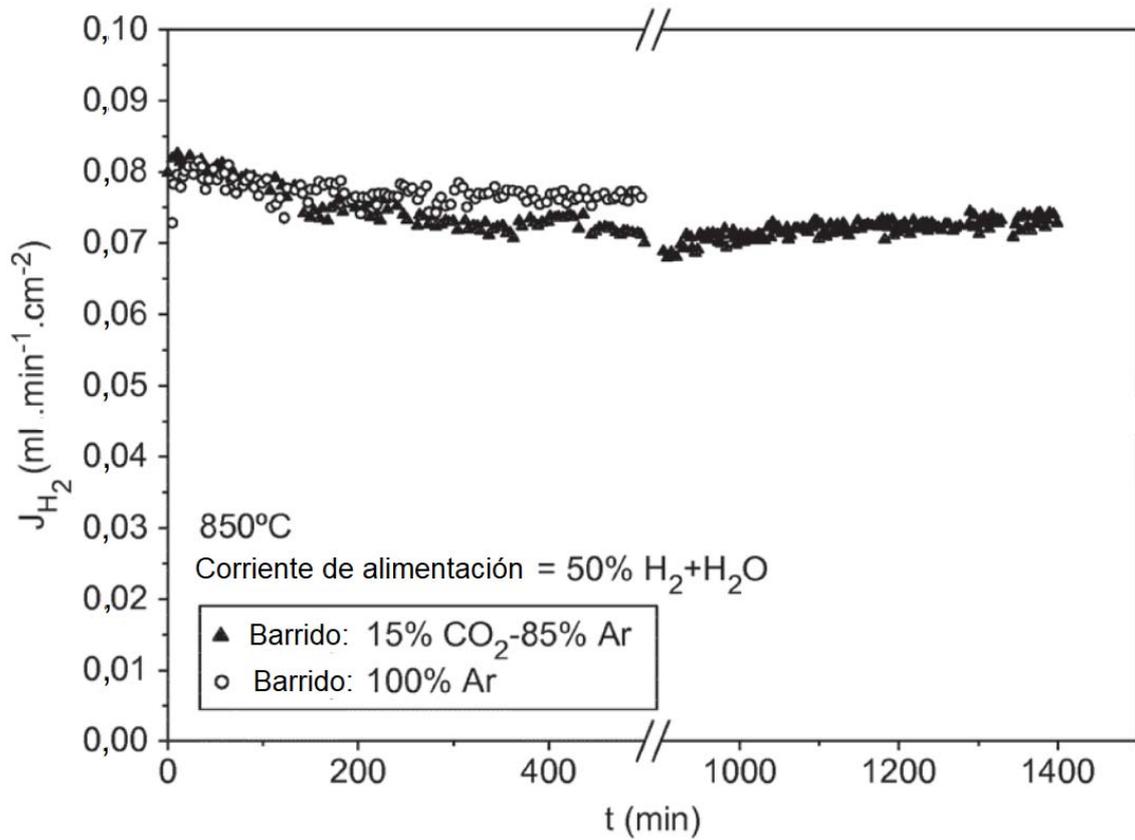
Flujo de hidrógeno como una función de la temperatura usando Ar húmedo y O₂ al 1 % húmedo diluido con Ar como gas de barrido

FIG. 8



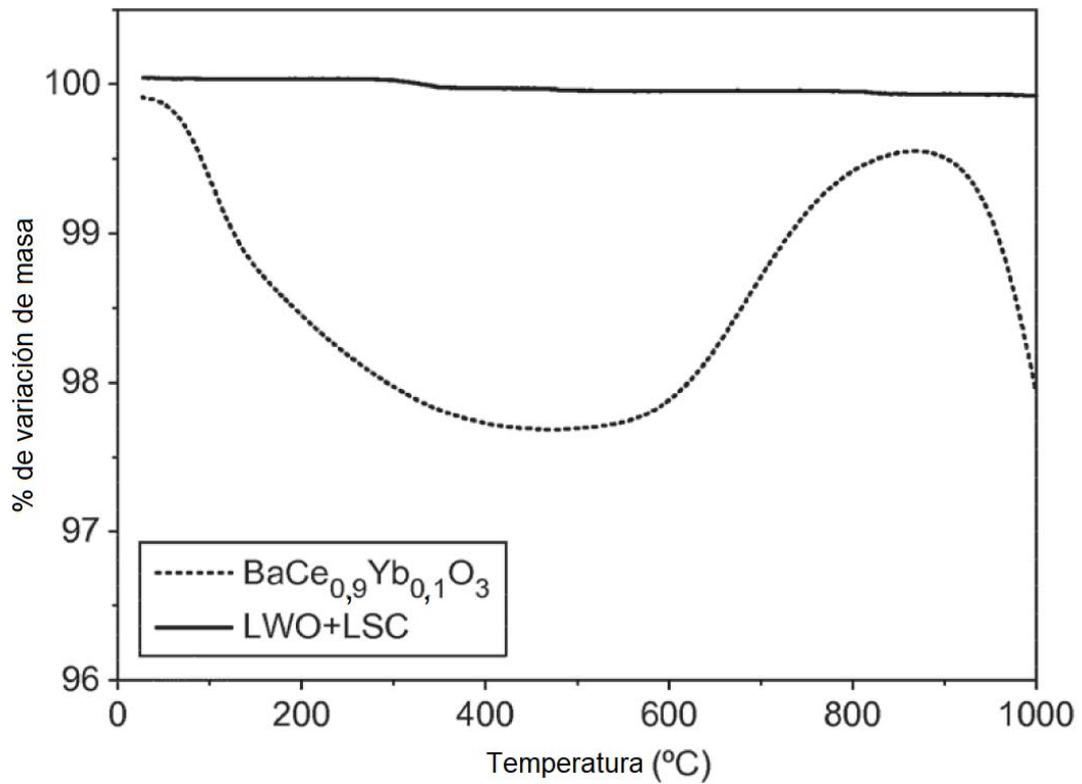
Ensayo de permeación a temperatura "baja" usando una membrana de 0,4 mm de espesor. Mejor composición de material compuesto

FIG. 9



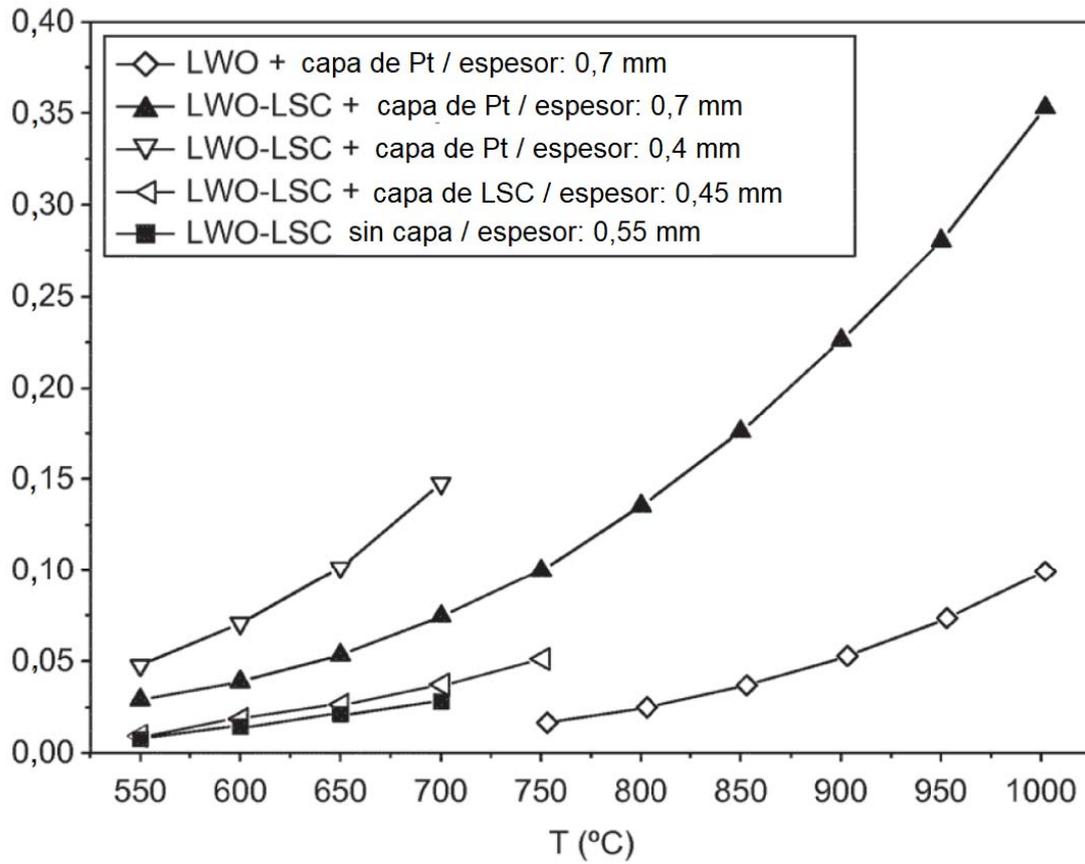
Estabilidad en corriente en ambiente de CO₂ (membrana de material compuesto 50/50 de 0,7 mm de espesor): Flujo de hidrógeno como función del tiempo usando CO₂ al 15 %-Ar al 85 % como gas de barrido y He al 50 %-H₂ al 50 % como gas de alimentación a 800 °C. Ambos lados de la membrana estaban humidificados

FIG. 10



Mediciones de TG de LWO+LSC cer-cer en CO₂ al 5 % en Ar.
Se representaron datos de TG para BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O₃₋₅ para la comparación

FIG. 11



Flujo de separación de hidrógeno obtenido con tres diferentes tipos de membranas: toda de LWO (0,7 mm de espesor), material compuesto 50/50 LWO/LSC (espesor variable) con recubrimiento de Pt, recubrimiento de LSC y sin recubrir.

FIG. 12