



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di un impianto da banco per
misure di permeazione dell'ossigeno
dall'aria attraverso membrane
perovskitiche a trasporto ionico, ad alte
temperature (850-1000°C)

T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci



REALIZZAZIONE DI UN IMPIANTO DA BANCO PER MISURE DI PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO DALL'ARIA ATTRAVERSO MEMBRANE PEROVSKITICHE A TRASPORTO IONICO, AD ALTE TEMPERATURE (850-1000°C)

T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci (Università dell'Aquila)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Studio sperimentale e modellistico sull'utilizzo di membrane per la produzione di O₂ durante il processo di gassificazione del carbone.

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Studio sperimentale e modellistico sull'utilizzo di membrane per la produzione di O₂ durante il processo di gassificazione del carbone.

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studi e sperimentazioni sulle tecnologie per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone e/o metano, con particolare riferimento all'alimentazione di ossigeno al gassificatore mediante membrane a trasporto ionico: Attività sperimentale su scala laboratorio"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	5
2.1 PROGETTO E REALIZZAZIONE DEL MODULO MEMBRANA.....	5
2.2 CALIBRAZIONE DEL GASCROMATOGRAFO.....	8
2.3 TEST DI PERMEAZIONE DELL'O ₂ AD ALTE TEMPERATURE: SENZA SHELL ESTERNO AL MODULO MEMBRANA.....	9
2.4 TEST DI PERMEAZIONE DELL'O ₂ AD ALTE TEMPERATURE: CON SHELL ESTERNO AL MODULO MEMBRANA.....	10
2.4.1. <i>Influenza della portata di gas di sweep (lato tubo membrana) e portata di aria (lato shell)</i>	11
2.4.2. <i>Influenza della temperatura</i>	12
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13

Sommario

Le membrane semi-permeabili all'ossigeno con conduzione mista ionico-elettronica giocano un ruolo importante nella separazione di ossigeno dall'aria ad alta temperatura.

In questa attività di ricerca, studi sperimentali di permeazione dell'ossigeno attraverso una membrana tubolare di tipo BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) sono stati condotti in scala laboratorio nel range di temperatura 850 -1000 °C, pressione atmosferica ed utilizzando aria come fonte di ossigeno.

È stato realizzato un dettagliato progetto del modulo membrana al fine di testare la resistenza meccanica e la stabilità strutturale del capillare ceramico all'interno del reattore. La configurazione per questo tipo di applicazione è di tipo *once-through* per ridurre le sollecitazioni termiche durante i cicli di riscaldamento del modulo e quindi garantire misure accurate di permeazione dell'ossigeno in un ampio campo di condizioni operative (temperatura, portate lato permeato ed alimentazione, pressione parziale di O_2).

Due diversi moduli membrana sono stati progettati e realizzati per le misure di permeazione ad alta temperatura con la membrana capillare di spessore 0.35 mm ed utilizzando He come gas di sweep: una semplice configurazione che utilizza aria ambiente come fonte di ossigeno ed una seconda che prevede uno *shell* esterno al modulo membrana dove le misure di permeazione sono condotte con diverse portate di aria di bombola, eventualmente arricchita in ossigeno. Nei test sperimentali, i flussi di permeazione, come dimostrato ampiamente in letteratura, aumentano sia con la forza motrice dell' O_2 , cioè il salto di concentrazione attraverso lo strato ceramico denso, che con la temperatura del reattore. Inoltre, la tenuta della membrana con il resto del modulo ha mostrato un'elevata stabilità nelle diverse condizioni operative e durante le fasi di riscaldamento del reattore.

1 Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e Università dell'Aquila, i sistemi energetici di gassificazione di combustibili solidi (carbone, biomasse) occupano un ruolo centrale in quanto offrono un processo di conversione affidabile, ad alta efficienza e flessibile nella produzione di energia, calore e sostanze chimiche. Sulla base dello stato dell'arte corrente, le tecnologie di gassificazione possono essere migliorate e affinate tramite l'applicazione di nuovi sistemi di separazione di gas che sono in fase di crescita e sviluppo [1-3]. Al giorno d'oggi, la maggior parte dei progetti commerciali di gassificazione, così come quelli previsti per il futuro, considerano gassificatori alimentati con ossigeno (di tipo *oxygen-blown*) che richiedono elevate portate per stabilire le condizioni autotermiche del processo. Le nuove tecnologie di separazione dell'aria rappresentano un'importante area di interesse nei sistemi energetici, sia per la riduzione dei costi che per il miglioramento delle prestazioni del processo di gassificazione. Come noto, le tecnologie per la produzione, o meglio la separazione, dell'ossigeno dall'aria (impianti ASU o Air Separation Unit) sono mature da anni, ampiamente collaudate ma notoriamente energivore. Il primo ostacolo, e quindi la sfida più importante da affrontare per i processi di gassificazione o oxy-combustione, consiste nell'elevato costo energetico della produzione di ossigeno tramite i convenzionali impianti ASU, che genera la necessità di indagare innovativi processi di separazione atti a ridurre il fabbisogno energetico. E' in questo contesto che si colloca l'attività descritta nel presente documento, che riguarda l'applicazione di membrane iono-conduttive note come ITM (Ion Transport Membrane) per la separazione di ossigeno mediante un processo alternativo a quello tradizionale. L'obiettivo delle membrane ceramiche dense a trasporto ionico è quello di fornire ossigeno ad alta temperatura (850 – 1000 °C) per impianti di piccola e media taglia. A tale scopo, un considerevole numero di lavori di ricerca hanno dimostrato che membrane di tipo perovskitico ad elevate temperature (nel range delle condizioni operative di gassificazione) presentano una sostanziale permeabilità agli ioni ossigeno [4,5].

Una rappresentazione schematica del meccanismo di trasporto attraverso una membrana a trasporto ionico è mostrata in Figura 1. L'ossigeno è incorporato e rilasciato dal reticolo rispettivamente dal lato a più alto potenziale chimico dell'ossigeno a quello più basso ($O_2 + 2V_{\dot{O}} \xrightleftharpoons{k_f/k_r} 2O_{\dot{O}}^x + 4h^-$) ed il movimento delle vacanze degli ioni ossigeno, elettricamente controbilanciato dal movimento di elettroni in direzione opposta, dà luogo alla permselectività all'ossigeno nel materiale ceramico e rende il processo semplice ed attraente.

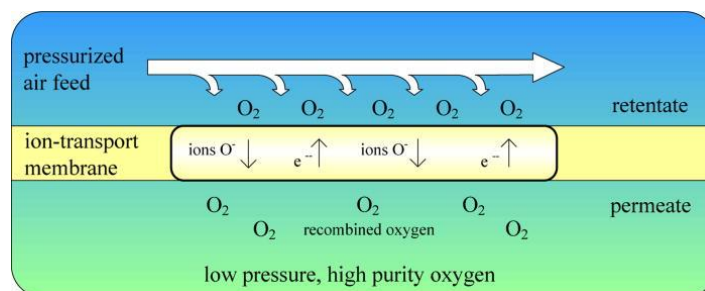


Figura 1: Schema del processo di trasporto dell'ossigeno attraverso un sistema ITM.

In questo lavoro, un modulo membrana su scala di laboratorio è stato progettato per indagare sperimentalmente la permeazione dell'ossigeno con membrane capillari di tipo BSCF preparate dall'istituto fiammingo di ricerca e tecnologia (VITO, Belgio) [6]. Questo studio, inoltre, sarà utile ad identificare i problemi tecnologici connessi all'assemblaggio della membrana nel suo modulo che potrebbe essere inserito ed utilizzato nelle future applicazioni in un reattore di gassificazione.

2 Descrizione delle attività svolte

2.1 Progetto e realizzazione del modulo membrana

La permeabilità all'ossigeno e la stabilità strutturale sono due fattori chiave nello studio di materiali a conduzione mista ionico - elettronica. Generalmente la stabilità del materiale non va di pari passo con il valore del flusso di permeazione dell'ossigeno. Pertanto al fine di cercare il giusto compromesso tra i due

fattori secondo le esigenze della specifica applicazione e valutare la stabilità e le prestazioni dei materiali perovskitici è stato progettato un modulo membrana per le misure di permeazione dell'ossigeno ad alta temperatura.

Ci sono diverse scuole di pensiero per la progettazione del modulo membrana con il resto del set up sperimentale. Configurazioni con la membrana ceramica tra due estremità fisse (*fixed-end configuration*), ampiamente studiate in letteratura, risultano essere inadeguate a causa della facile rottura del materiale durante il trattamento termico, probabilmente a causa della diversa espansione termica tra il materiale perovskitico ed il resto del modulo [7]. La chiave di successo per il layout del modulo membrana è una configurazione a singolo attraversamento (*once-through*) con un'estremità fissa (o configurazione di tipo *finger*) al fine di limitare le sollecitazioni termiche dovute alle diverse dilatazioni dei materiali. L'obiettivo perseguito in questo progetto è stato quello di ridurre al minimo le giunzioni nella parte calda, limitandole al solo materiale ceramico.

I collegamenti acciaio/allumina per l'ingresso dell'alimentazione (gas inerte, He) e l'uscita del permeato (ossigeno in He), sono stati realizzati all'esterno della regione calda utilizzando tubi di acciaio inossidabili collegati con raccordi di tipo SWADGELOK. La Figura 1 mostra il dettaglio del modulo membrana con le specifiche dei singoli componenti riassunte in Tabella 1.

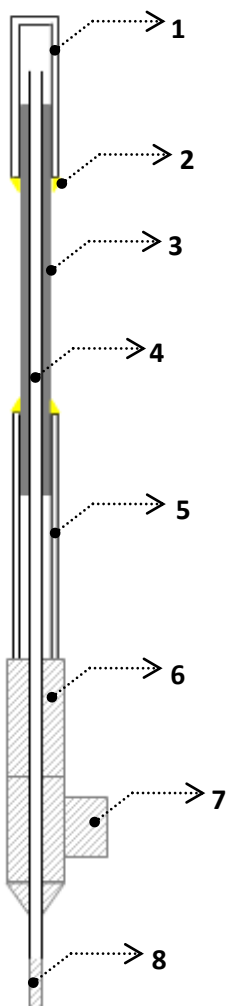


Tabella 1. Componenti del modulo membrana capillare di tipo BSCF (in riferimento alla Figura 2).

1	Testa Al ₂ O ₃ 99.7 % (L ₁ =20 mm, OD ₁ =6 mm, ID ₁ =4 mm)
2	Sistema di tenuta (Pasta d'oro MaTeck +Pasta di vetro Schott 8252)
3	Membrana capillare BSCF (L ₃ =60 mm, OD ₃ =3.5 mm, t ₃ = 0.35 mm)
4	Capillare Al ₂ O ₃ 99.7 % (L ₄ =600 mm, OD ₄ =1.6 mm, ID ₄ =1 mm)
5	Fondo Al ₂ O ₃ 99.7 % (L ₅ =400 mm, OD ₅ =6 mm, ID ₅ =4 mm)
6	Tubo di acciaio inossidabile (Sede fondo Al ₂ O ₃)
7	Raccordo a "T" (uscita del permeato, O ₂ +He)
8	Tubo di acciaio inossidabile (Sede capillare Al ₂ O ₃)

Figura 1. Modulo membrana per le misure di permeazione dell'O₂ ad alta temperatura (specifiche riportate in Tabella 1).

La prima fase dell'assemblaggio del modulo consiste nel fissare i tubi di allumina (4,5) nelle loro rispettive sedi di acciaio con colla silconica (Figura 2).

Il gas di ingresso, He, è alimentato dal fondo di un capillare di allumina (4) collocato a sua volta all'interno di un tubo coassiale di allumina (5). Alla fine di tale tubo, lungo circa 400 mm, è alloggiata la membrana perovskitica (3), a sua volta collegata all'altra estremità ad una testa di allumina (1). Una volta realizzato il primo step, il punto critico nella realizzazione del modulo è la giunzione, nella parte calda, tra la membrana capillare di tipo perovskitico ed il tubo di allumina. Il sistema di tenuta è stato ampiamente studiato presso l'Università di Eindhoven (TUE), pertanto in questo lavoro si ripropone la stessa tecnica di *sealing* della membrana ceramica con il resto del modulo [7]. Un sottile strato di pasta d'oro (circa 1 cm per lato membrana - MaTeck 902904) è posto su entrambi i lati della membrana al fine di proteggere la superficie e si lascia essiccare a temperatura ambiente per un'ora e poi si posiziona in una muffola per la procedura di polimerizzazione (riscaldando a 1000 °C ad una velocità di 2 °C/min, 1 h di stasi e poi raffreddamento fino a temperatura ambiente). La seconda fase della tenuta consiste nell'applicazione della pasta di vetro (Schott 8252) sopra la pasta d'oro al fine di sigillare la membrana tra i due tubi di allumina (1,5), come mostrato in Figura 3. La forza della giunzione è ottenuta riscaldando il campione a 1020 °C ad una velocità di 2 °C/min, stasi di 1 h a tale temperatura e infine raffreddamento fino alla temperatura desiderata per le prove di permeazione (800 °C o superiore).

Assemblaggio modulo membrana:

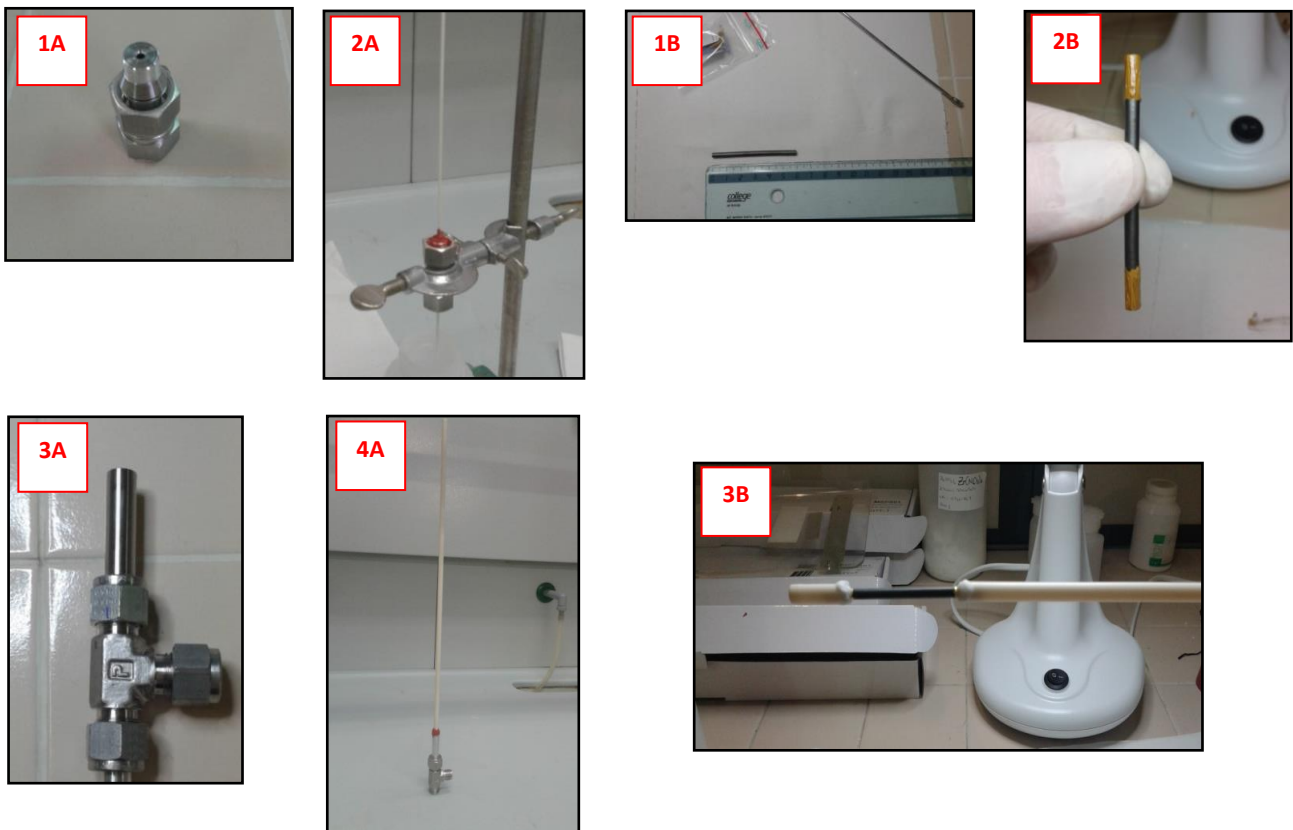


Figura 2. Step A: (1A) sede custom di acciaio inossidabile del capillare di allumina (4), (2A) capillare lungo 600 mm fissato con colla silconica in 1A, (3A) sede di acciaio inossidabile del tubo di allumina (5) inserito nel raccordo SWADGELOK di tipo "T", (4A) tubo di allumina lungo 400 mm fissato in (3A).

Figura 3. Step B: (1B) membrana perovskitica di tipo BSCF lunga 60 mm, (2B) rivestimento pasta d'oro (MaTeck 902904) sui due lati della membrana, (3B) posizionamento della membrana con pasta di vetro (Schott 8252) tra la testa ed il fondo di allumina.

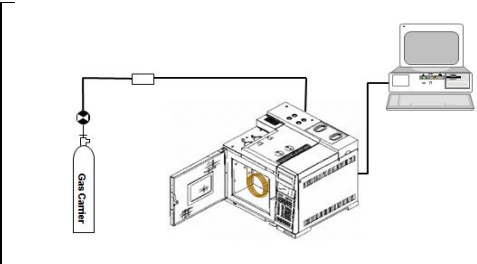
2.2 Calibrazione del gascromatografo

Nella procedura sperimentale, i campioni dei gas permanenti sono analizzati con un gas cromatografo DANI MONOCOLUMN equipaggiato con rilevatore a conducibilità termica (TCD = *thermal conductivity detector*) e colonna impaccata (60/80 Molecular Sieve 5A, 3' x 1/8" stainless steel). Il carrier usato per l'analisi quantitativa è He, flussato ad una portata pari a 20 ml/min, verificata nelle condizioni di analisi con un rotametro a bolla ed un cronometro. La differente conducibilità termica tra il carrier e gli analiti (O₂ e N₂) aumenta la sensibilità di rivelazione del TCD e produce risposte lineari in un ampio intervallo di temperatura.

La concentrazione dei campioni viene stabilita sulla base del metodo dello standard esterno mediante l'utilizzo del software SEPU3010 e per mezzo di miscele di gas standard appositamente acquistate, con concentrazioni delle varie specie gassose (O₂ e N₂) nel range atteso dall'analisi di permeazione. Nella standardizzazione esterna si sottopongono a cromatografia volumi identici degli standard (a concentrazioni note) e dell'analita. Per le tre diverse miscele standard, (a) 1% (v/v) O₂ – 4% (v/v) N₂, (b) 10% (v/v) O₂- 40 % (v/v) N₂, (c) 30% (v/v) O₂ - 50% (v/v) N₂ in He, si misurano le aree dei picchi relativi all'ossigeno e all'azoto e si riportano in un diagramma in funzioni delle relative percentuali note. La retta di taratura ottenuta mediante regressione lineare permette di leggere direttamente la percentuale di un componente in varie miscele analitiche.

Le condizioni dell'analisi utilizzata dal metodo cromatografico sono riassunte in Tabella 2, in cui si riporta uno schema semplificato del cromatografo usato in laboratorio.

Tabella 2. Condizioni analitiche dell'analisi dei gas permanenti con metodo cromatografico (O₂, N₂).

	Temperatura forno	60°C (condizione isoterma)
	Carrier	He, 20 ml/min
	Detector	TCD, 150 mA
	Temperatura detector	200 °C

La Figura 4 mostra i tipici cromatogrammi delle miscela di gas standard utilizzate per le successive misure sperimentali di permeazione dell'ossigeno ad alte temperature:

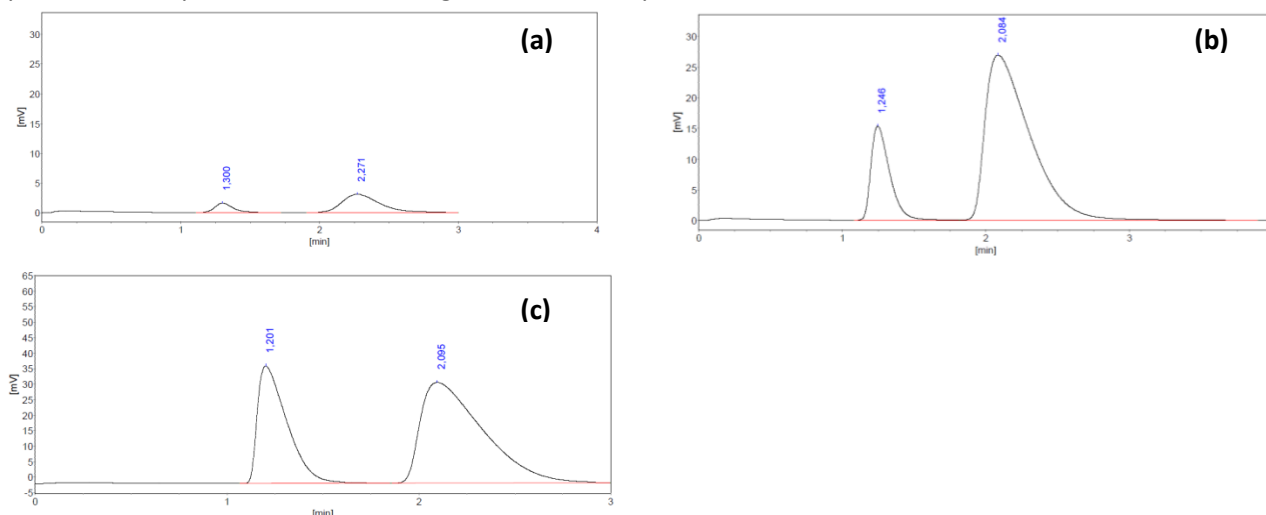


Figura 4. Cromatogrammi delle miscele standard ottenute con le condizioni analitiche riassunte in Tabella 2; il primo picco si riferisce all'O₂, il cui tempo di ritenzione è circa 1.2 min mentre il secondo è il picco dell'N₂ con tempo di ritenzione di circa 2 min.

Una volta misurate le aree dei picchi delle miscele standard, si traccia la retta di calibrazione per l'ossigeno (Figura 5) e azoto (Figura 6) che correla le aree dei campioni standard con le loro concentrazioni note.

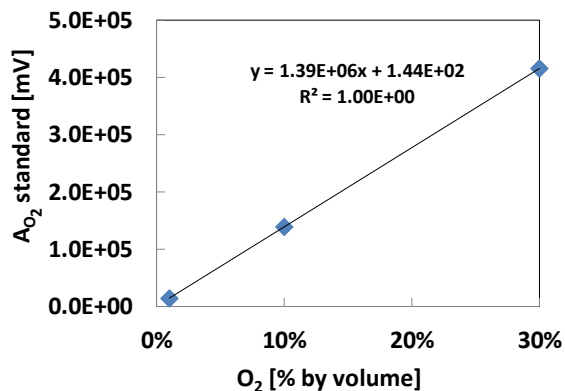


Figura 5. Retta di calibrazione per l'O₂ ottenuta con le condizioni analitiche riassunte in Tabella 2 e con le miscele standard (a,b,c).

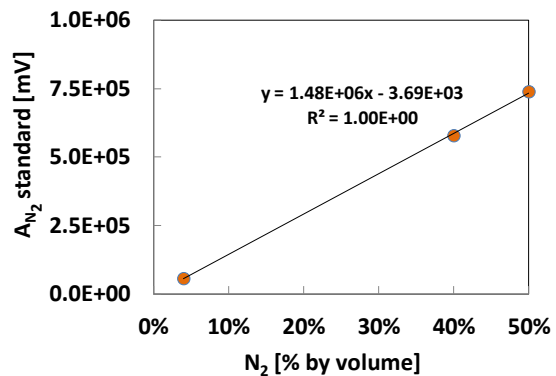


Figura 6. Retta di calibrazione per l'N₂ ottenuta con le condizioni analitiche riassunte in Tabella 2 e con le miscele standard (a,b,c).

2.3 Test di permeazione dell'O₂ ad alte temperature: senza shell esterno al modulo membrana

Test preliminari di permeazione dell'ossigeno sono stati effettuati con il modulo membrana mostrato in Figura 1 e con il banco di prova riportato in Figura 7.

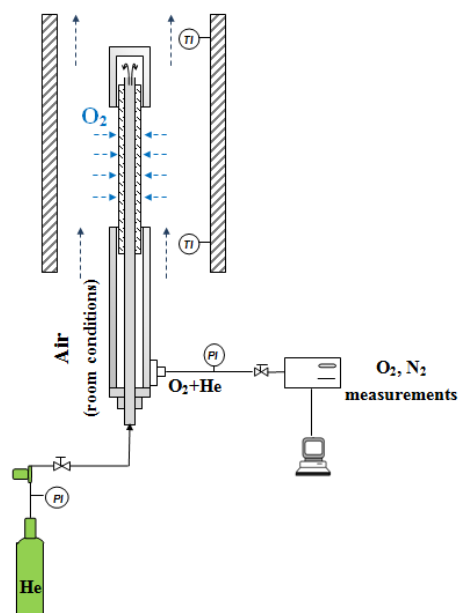


Figura 7. Banco di prova per le misure di permeazione dell'ossigeno con il modulo membrana in Figura 1, senza shell esterno ed utilizzando aria ambiente come fonte di ossigeno.

Prove di permeabilità attraverso la membrana BSCF sono state effettuate nel range di temperatura 850 – 1050 °C, la portata di He sul lato sweeping varia da 80 a 340 Sml/min al fine di investigare l'influenza della pressione parziale dell'ossigeno sul lato permeato.

Durante la campagna sperimentale, si mantiene una velocità di riscaldamento del forno non superiore a 2 °C/min per mantenere inalterato il sistema di tenuta della membrana con il resto del modulo ed evitare sollecitazioni termiche dei diversi materiali.

Le misure di permeazione dell'ossigeno utilizzando aria ambiente come fonte di ossigeno, sono state ottenute con le condizioni analitiche riassunte in Tabella 2 e si ottengono confrontando le aree dei picchi dei campioni incogniti con i campioni standard attraverso la retta di taratura. Pertanto conoscendo la portata di He in ogni test e la superficie di permeazione della membrana (in questo studio pari a 4.4cm²) si

calcola facilmente il flusso di permeazione dell'ossigeno nelle varie condizioni operative. In Figura 7 si riportano i flussi di permeazione dell'ossigeno in funzione della portata di He e a differenti temperature. In accordo alla dipendenza di tipo Arrhenius dei parametri del flusso [8,9], la velocità di permeazione aumenta con la temperatura. Un effetto positivo si riscontra anche aumentando la portata di He, come evidente in Figura 8, in quanto la pressione parziale dell'ossigeno lato permeato diminuisce, con conseguente aumento del salto di pressione attraverso la membrana ceramica.

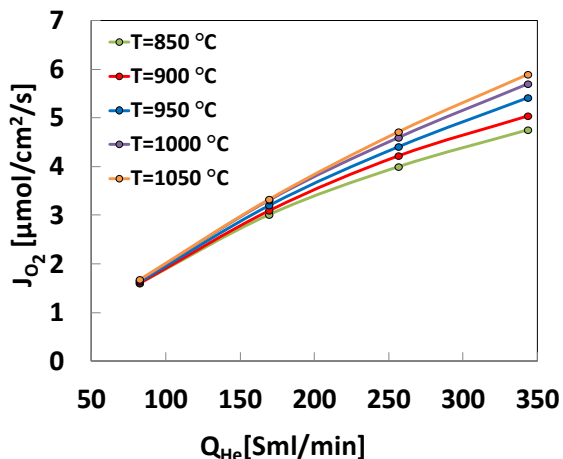


Figura 8. Dati preliminari di permeazione dell'O₂ in funzione della portata di He per una membrana capillare di tipo BSCF con diametro esterno 3.5 mm, spessore 0.35 mm e lunghezza effettiva di permeazione pari a 40 mm (non rivestita di pasta d'oro).

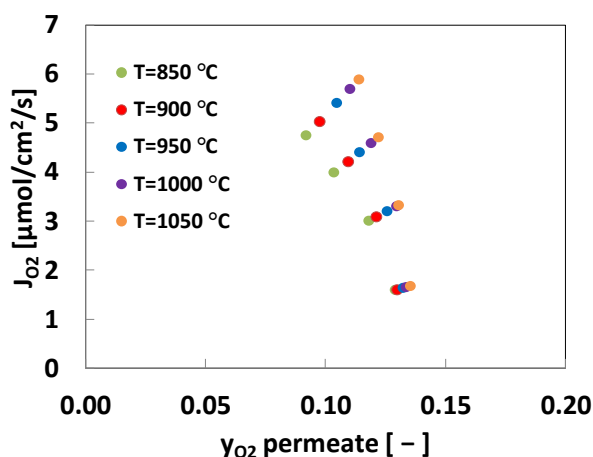


Figura 9. Flussi di permeazione dell'ossigeno in funzione della frazione volumetrica di ossigeno lato permeato per differenti temperature del reattore.

2.4 Test di permeazione dell'O₂ ad alte temperature: con shell esterno al modulo membrana

Un'ulteriore campagna di sperimentazione è stata effettuata con il modulo membrana mostrato in Figura 1 e con il banco di prova riportato in Figura 6, dove è stato aggiunto lo *shell* esterno al modulo membrana al fine di investigare l'influenza della portata di aria lato permeato.

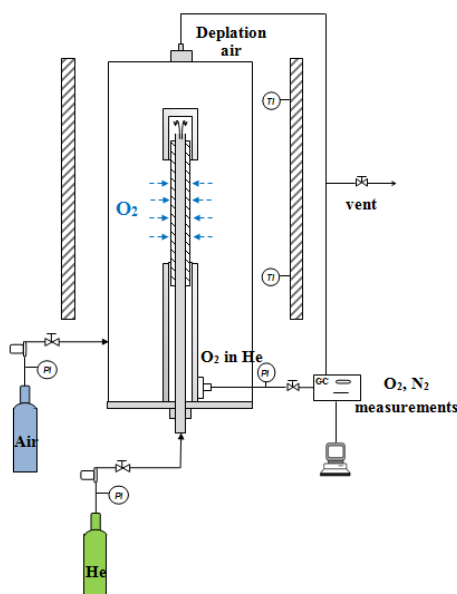


Figura 10. Banco di prova per le misure di permeazione dell'ossigeno con il modulo membrana in Figura 1, *shell* esterno ed utilizzando aria di bombola come fonte di ossigeno.

L'assemblaggio del modulo membrana è riportato nelle Figure 2 – 3, l'aggiunta dello *shell* esterno è invece mostrato in Figura 11.

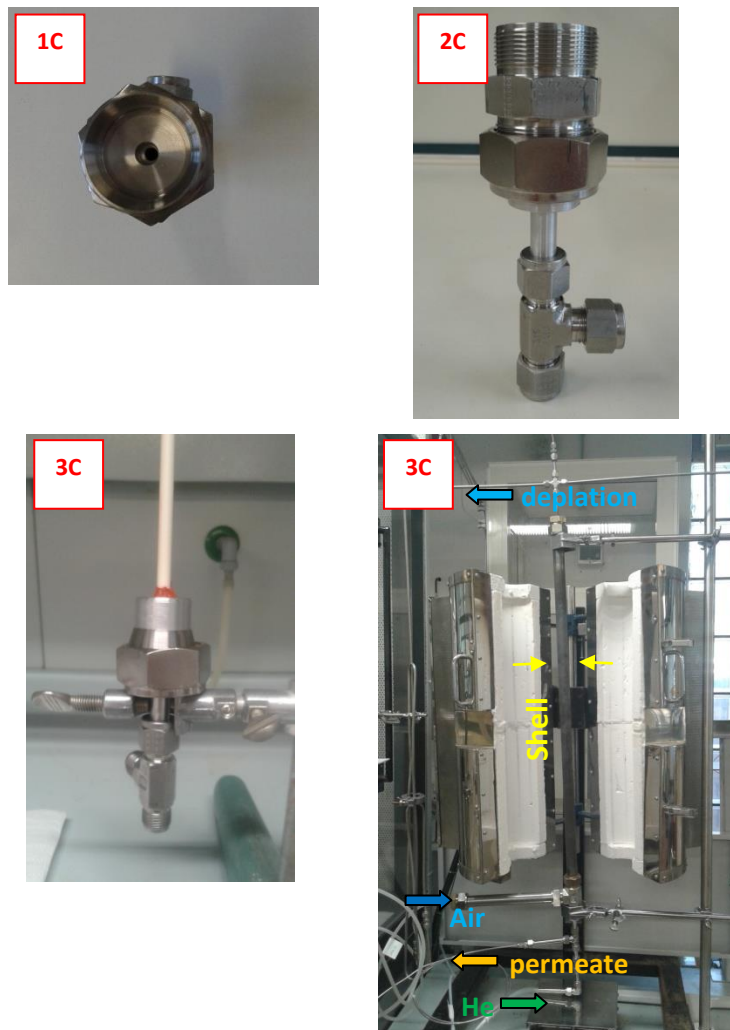


Figura 11. Step C: (1C) sede custom di acciaio inossidabile del tubo di allumina lungo 400 mm e shell esterno (1 pollice diametro esterno e lungo 800 mm), (2C) accoppiamento (1C) con il raccordo a "T" per l'uscita del permeato, (3C) fissaggio con colla siliconica del tubo di allumina (5) in (1C), (4C) assemblaggio finale del modulo membrana con shell esterno.

2.4.1. Influenza della portata di gas di sweep (lato tubo membrana) e portata di aria (lato shell)

In accordo ai test preliminari, le misure di permeazione sono investigate in funzione delle portate di He nel range 80 – 340 Sml/min, a differente temperature (850 – 1000 °C). Al fine di studiare le limitazioni del trasferimento di materia, la portata di aria lato *shell* è fissata a 600 Sml/min nelle prime prove e 2000 Sml/min nelle secondo misure di permeazione. Come riportato in Figura 12, il flusso di permeazione è fortemente influenzato dalla portata di He lato membrana in quanto la forza motrice (ΔP) aumenta a causa della maggiore diluizione dell'ossigeno nel lato permeato. Le Figure 13 – 14 mostrano invece, il flusso di permeazione in funzione della frazione molare di ossigeno lato permeato per le quattro temperature investigate (850 – 900 – 950 – 1000 °C). È ben evidente come la pressione parziale lato permeato, ad ogni livello di temperatura, diminuisce all'aumentare della permeazione dell'ossigeno attraverso il modulo membrana di tipo BSCF. Infine in Figura 15 si riporta il depauperamento dell'aria di testa durante il processo di permeazione: si nota come all'aumentare della portata di He l'aria di ingresso si impoverisce sempre di più in quanto maggiore è la permeazione attraverso il materiale ceramico.

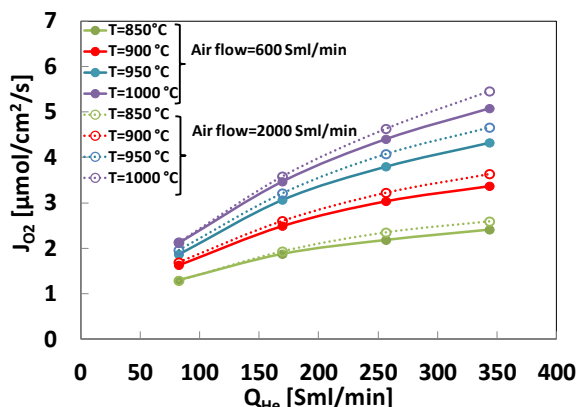


Figura 12. Flussi di permeazione dell'ossigeno in funzione delle portate di He a differenti temperature (portate di aria lato shell pari a 600 e 2000 Sml/min).

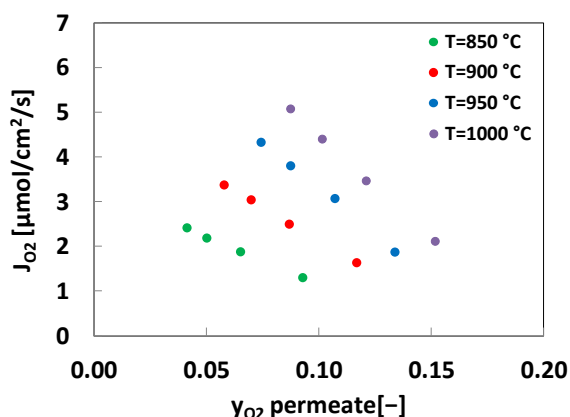


Figura 13. Frazione molare dell'ossigeno lato permeato a differenti temperature, portata di aria pari a 600 Sml/min.

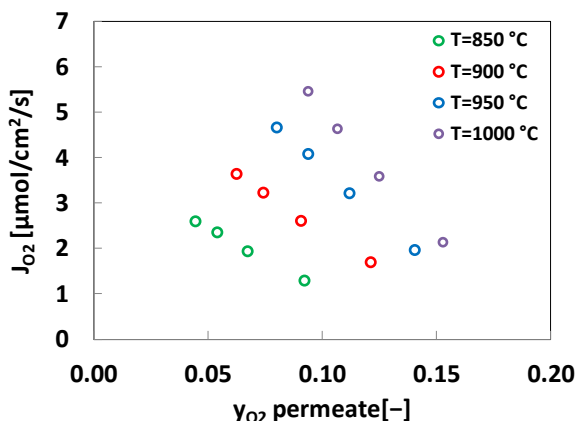


Figura 14. Frazione molare dell'ossigeno lato permeato a differenti temperature, portati di aria pari a 2000 Sml/min.

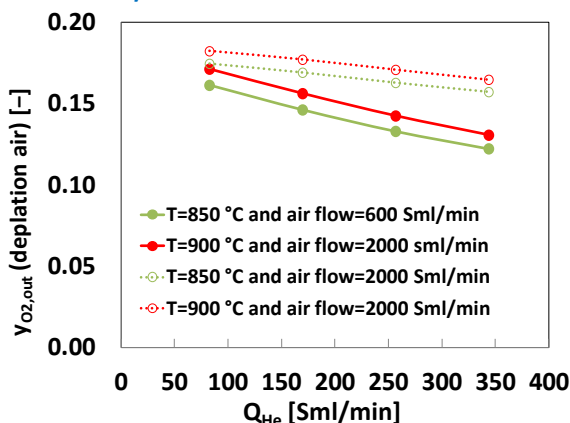


Figura 15. Analisi dell'aria depauperata lato shell in funzione della portata di aria e della temperatura .

2.4.2. Influenza della temperatura

I flussi di permeazione aumentano con la temperatura a causa della maggiore diffusione dell'ossigeno attraverso la membrana capillare e della cinetica di reazione sulla superficie del materiale perovskitico (Figura 16).

In Figura 17, il diagramma di Arrhenius nell'ampio intervallo di temperatura investigato e per differenti portate di He.

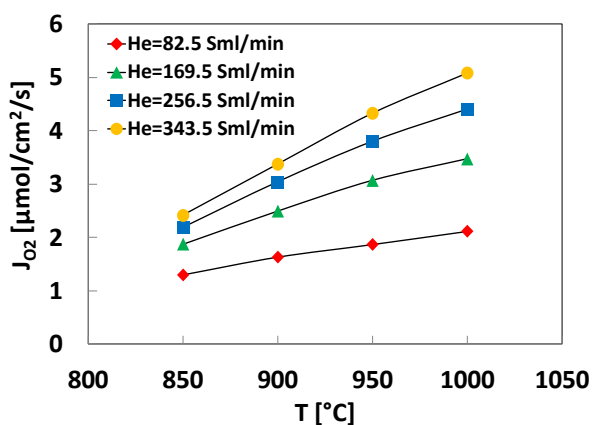


Figura 16. Flussi di permeazione dell'O₂ in funzione della temperatura del reattore; portata di aria lato shell 600 Sml/min.

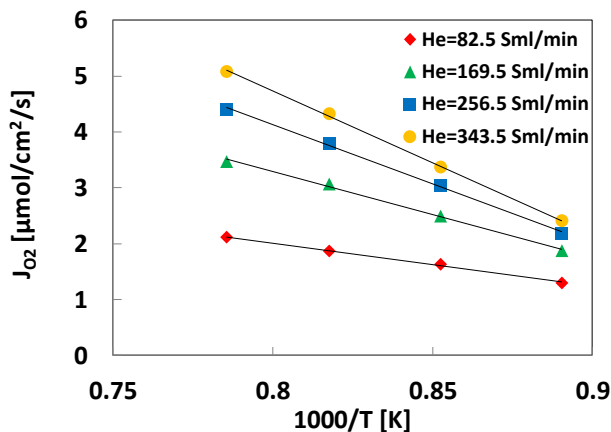


Figura 17. Diagramma di Arrhenius per una membrana di tipo BSCF con spessore 0.35 mm, portata di aria lato shell pari a 600 Sml/min.

3 Conclusioni

Nel presente lavoro di ricerca, è stato realizzato e testato un modulo sperimentale in cui è alloggiata una membrana capillare di tipo BSCF al fine di valutare tutti gli aspetti tecnologici quali resistenza meccanica, stabilità e durabilità del materiale ceramico per la separazione di ossigeno dall'aria. A tale scopo si propone una configurazione di tipo *shell-and-tube* con la membrana fissa tra due tubi di allumina a sua volta collegati con il resto del modulo con raccordi SWADGELOK di acciaio inossidabile. Con questo tipo di layout e con velocità di riscaldamento del forno non superiore a 2 °C/min, la membrana è in grado di resistere alle sollecitazioni termiche nell'intervallo di temperatura 20 – 1000 °C dimostrandosi a tenuta di gas nell'ampio intervallo di analisi eseguite. Le membrane recentemente sviluppate sono state testate per indagare l'effetto positivo della temperatura e della portata di *sweeping* sulla velocità di permeazione dell'ossigeno. I risultati promettenti raggiunti in questa attività sono finalizzati a valutare la possibilità, in futuro, di realizzare nuove applicazioni in cui l'ossigeno separato dalle membrane iono-conduttrici è utilizzato per alimentare un gassificatore oppure per ossi-combustione.

4 Riferimenti bibliografici

1. T. Antonini, K. Gallucci, P.U. Foscolo, "A biomass gasifier including an ionic transport membrane system for oxygen transfer", *Chem. Eng. Trans.*, 37 (2014), pp. 91–96.
2. T. Antonini, K. Gallucci, V. Anzoletti, S. Stefano, P.U. Foscolo, "Oxygen transport by ionic transport membranes: correlation of permeation data and prediction of char burning in a membrane-assisted biomass gasification process", *Chem. Eng. Process.* (2014) doi:10.1016/j.cep.2014.11.009
3. S. Heidenreich, P.U. Foscolo, "New concepts in biomass gasification", *Prog. Energy Combust. Sci.* (2014) pp. 1–24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002>.
4. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Lius, Y.S. Lin, "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic based membranes for oxygen separation", *Journal of Membrane Science*. 320 (1-2), (2008), pp. 13-41.
5. F. Liang, J. Caro, *Membrane Engineering for the Treatment of Gases : Volume 2: Gas-separation Problems Combined with Membrane Reactors*, "Perovskite membranes for high temperature oxygen separation", (2011), pp. 2-222
6. VITO (Vision on technology), Catalogue Materials Technology, www.vito.be.
7. L. Di Felice, V. Middelkoop, V. Anzoletti, F. Snijkers, M. Van Sint Annalan, F. Gallucci, "New high temperature sealing technique and permeability data for hollow fiber BSCF perovskite membranes", *Chem. Eng. Process.*, (2014) doi:10.1016/j.cep.2014.12.004
8. S.J. Xu, W.J. Thomson, "Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes", *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999), pp. 3839–3850.
9. X. Tan, K. Li, "Modeling of air Separation in a LSCF hollow-fiber membrane module", *AIChE J.*, 48 (2002), pp. 1469-1477.