



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**MATERIALES CERÁMICOS**

Fabricación de membranas bifásicas densas a base de cerámicos para la separación selectiva de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :  
O S C A R O V A L L E E N C I N I A

Director de Tesis:  
Dr. Heriberto Pfeiffer Perea  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Co-Director de Tesis:  
Dr. José Ortiz Landeros  
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN  
Comité Tutor:  
Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Dr. José Manuel Saniger Blesa  
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MI QUERIDA BRENDA CASANDRA VARGAS ROCHA:

Que la Sabiduría acompañe a la esperanza  
y la Mente este clara,  
Que el Corazón siga nueva Ciencia,  
y la Osadía descubra las Fantasías.

O.O.E.

“A mí mismo me parece haber sido como un muchacho que juega a la orilla del mar, divirtiéndose ahora y entonces buscando una piedra escondida o una pequeña concha, mientras el gran océano de la verdad permanece ignorado frente a mí”

**Issac Newton**

## **Agradecimientos Oficiales**

El presente trabajo de tesis se realizó en los siguientes laboratorios:

- Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.
- En los laboratorios del Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales (DIMM) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias extractivas del Instituto Politécnico Nacional, bajo la asesoría del Dr. José Ortiz Landeros.
- En el Membrane and Energy Laboratory de la School for Engineering of Matter, Transport and Energy de la Arizona State University, bajo la supervisión del Professor Jerry Y.S. Lin

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo del proyecto de investigación SENER-CONACYT (251801). Además, agradezco el apoyo económico brindado por la beca CONACYT durante el programa de doctorado y la estancia de investigación como parte del programa de posgrado.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, el Fis. Josué Esau Romero Ibarra, el Dr. Omar Novelo Peralta, el Ing. Carlos Flores Morales y el Ing. Gerardo González Arenas en el empleo de distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

## **Agradecimientos Especiales**

Durante el desarrollo de este trabajo tuve la fortuna de recibir el apoyo de una gran cantidad de personas e instituciones, por ese motivo aprovecho este espacio para agradecerles enormemente.

A mi padre y madre, Oscar Ovalle Arriaga y Sarahi Encinia Pérez, a quienes también dedico mi tesis de doctorado. Su presencia a través de mi vida no puede significar más que el enorme amor incondicional que alumbra mi existencia. Mi padre que con su ingenio me llevó a la ciencia y mi madre que con su amor me dio la fuerza para no temer, fueron las piezas maestras para llegar hasta aquí.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, director de mi tesis doctoral, por darme la oportunidad de pertenecer a LaFRes y proporcionar todas las facilidades, conocimientos y experiencia para desarrollar este proyecto, por ayudarme a crecer profesionalmente, por alentar y discutir mis ideas, por conducirme dentro del mundo de la ciencia, por ser un tutor de calidad.

Al Dr. José Ortiz Landeros, codirector de mi tesis doctoral, por transmitirme ampliamente sus conocimientos, ayudarme a comprender las membranas con paciencia metódica y sabiamente, por motivarme y guiarme dentro del proceso de la investigación, por ser un cotutor de calidad.

Al Professor Jerry Y.S. Lin, supervisor durante la estancia de investigación en la Arizona State University en Tempe, Arizona, EUA, por darme la oportunidad de integrarme a su equipo de trabajo, utilizar su infraestructura para preparar y analizar membranas, por sus valiosos consejos para tener un pleno desarrollo profesional.

A los miembros del comité tutor por sus importantes observaciones a lo largo de este proyecto de investigación y sus valiosas correcciones de la tesis.

Dr. Ilich Argel Ibarra incansable entusiasta y optimista.

Dr. José Manuel Saniger Blesa siempre atento y dispuesto a discutir ideas.

A los miembros del jurado por sus valiosas observaciones, comentarios y correcciones del presente trabajo, su expertise enriqueció mi visión sobre mi tesis de doctorado.

Dra. Josefina De Gyves y Marciniak de la Facultad de Química de la UNAM

Dr. Carlos Gómez Yañez de la ESIQIE del IPN

Dr. Javier Guzmán Pantoja del IMP

Dr. Salvador Alfaro Hernández de la ESIQIE del IPN

A mis compañeros del Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies de la UNAM, del Centro de Procesamiento de Minerales y Materiales del IPN y del Membrane and Energy Laboratory de la ASU. El conocimiento es vacío si no se discute, debate y renueva con las personas que te rodean, desde los aprendices hasta los especialistas de todas las áreas del conocimiento.

A la familia Vargas Rocha por su amistad y apoyo durante esta etapa. Al Sr. Martin Vargas por sus elocuentes y motivadoras conversaciones, y a la Sra. Leticia Rocha por su ejemplar carácter.

A mis estimados amigos Roberto Carlos López Solís por su amistad incondicional desde siempre, Judith Ramírez Moreno por su apoyo en el laboratorio durante la estancia en Arizona, Helen Chávez por su apoyo incondicional en Arizona, Erik Pérez Ramírez por su incansable motivación, y del Instituto de Física: Manuel Aguilar, Alejandro Herrera, Alejandro Mota y Antonio Morales.

Finalmente, a mi amada Brenda Casandra Vargas Rocha a quien también dedico este trabajo de investigación por su incondicional ayuda. Sus debates incansables, escrutinio certero, raciocinio agudo y compromiso científico no sólo ampliaron mi visión sobre este proyecto sino sobre el conocimiento y la búsqueda ideal de la verdad. Además, por su amor, comprensión, motivación, osadía y compañía que han sido el motor de mi felicidad, ¡que prevalezca por el resto de los días!

# Contenido

<b>Resumen</b>	V
<b>Abstract</b>	VIII
Lista de Figuras	XI
Lista de Tablas	XVI
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1.</b> Generalidades	4
1.1 El CO <sub>2</sub> y su contexto medioambiental	4
1.2 Alternativas para mitigar las emisiones de CO <sub>2</sub>	6
1.3 Materiales usados para la captura de CO <sub>2</sub>	10
1.4 Procesos para la utilización de CO <sub>2</sub> como materia prima	11
1.5 Membranas: Definición, clasificación y conceptos básicos	14
1.5.1 Procesos de separación de gases a través de membranas	18
<b>Capítulo 2.</b> Estado del Arte	21
2.1 Separación de CO <sub>2</sub> utilizando membranas	21
2.1.1 Membranas orgánicas	24
2.1.2 Membranas inorgánicas	24
2.2 Una nueva opción: Membranas densas cerámico-carbonato	26
2.2.1 Mecanismo de separación	32
2.2.2 Estatus actual, perspectivas y aplicaciones	35
2.3 Hipótesis	37
2.4 Objetivos	38



<b>Capítulo 3.</b>	<b>Metodología Experimental</b>	<b>40</b>
3.1	Síntesis de materiales cerámicos	41
3.1.1	Síntesis de la ceria dopada con samario y codopada con estroncio	41
3.1.2	Síntesis del composito $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ - $(Sm_{0.6}Sr_{0.4})(Al_{0.3}Fe_{0.7})O_3$	43
3.1.3	Síntesis del compuesto $Sr(Co_{0.8},Fe_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	44
3.2	Caracterización estructural y microestructural de los materiales	45
3.3	Fabricación de los soportes porosos	46
3.4	Pruebas de estabilidad térmica y química de los soportes	47
3.5	Caracterización microestructural de los soportes	47
3.6	Fabricación de las membranas cerámico-carbonato por infiltración directa	53
3.7	Evaluación de las propiedades de permeación y selectividad a alta temperatura	55
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Resultados del efecto de la modificación microestructural de la membrana densa <math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2</math>-carbonatos en la permeación de <math>CO_2</math>, mediante el uso de diferentes formadores de poro.</b>	<b>59</b>
4.1	Modificación microestructural de la membrana CSO-carbonatos	59
4.1.1	Fabricación de los soportes porosos de CSO	60
4.1.2	Fabricación del soporte cerámico CSO modificado con grafito	61
4.1.3	Fabricación del soporte cerámico CSO modificado con la fase sacrificada de NiO	63
4.2	Análisis de la microestructura de los poros del soporte CSO en función de los formadores de poro	66
4.3	Análisis de la conductividad parcial y total del soporte CSO modificado con diferentes formadores de poro	68

4.4 Permeación de CO <sub>2</sub>	73
4.5 Conclusiones	79
<b>Capítulo 5.</b> Resultados de la fabricación de la membrana bifásica densa a base de la ceria dopada con samario y codopada con estroncio y su efecto en la permeación de CO <sub>2</sub>	82
5.1 Efecto del dopante en la conductividad total	83
5.2 Modificación de la distribución de poros del soporte CSSO y su efecto en la fabricación de la membrana densa y en la permeación de CO <sub>2</sub>	87
5.2.1 Caracterización estructural y microestructural de CSSO	87
5.2.2 Pruebas de estabilidad térmica y química del soporte CSSO	92
5.2.3 Permeación de CO <sub>2</sub>	94
5.3 Efecto de la modificación superficial de la membrana densa CSSO-carbonatos	102
5.4 Conclusiones	104
<b>Capítulo 6.</b> Resultados de la fabricación de membranas densas a base del composito $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}-(Sm_{0.6}Sr_{0.4})(Al_{0.3}Fe_{0.7})O_3$	106
6.1 Caracterización estructural y microestructural del composito CSO-SSAF	107
6.2 Permeación de CO <sub>2</sub> de la membrana CSO-SSAF-carbonatos	117
6.2.1 Fabricación de las membranas CSO-SSAF-carbonatos	118
6.2.2 Resultados de la pruebas de permeación de CO <sub>2</sub>	121
6.3 Permeación de CO <sub>2</sub> de CSO-SSAF-carbonatos modificada superficialmente mediante el depósito por evaporación de oro y paladio	127
6.4 Conclusiones	132
<b>Capítulo 7.</b> Resultados del análisis de la estructura tipo perovskita $Sr(Co_{0.8},Fe_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$ para su posible uso en la fabricación de membranas densas de cerámico-carbonatos	134

7.1 Caracterización estructural y microestructural de SCFT	134
7.2 Pruebas de estabilidad térmica y química de los soportes de SCFT	139
7.3 Conclusiones	142
<b>Conclusiones Generales</b>	143
<b>Referencias</b>	145
<b>Apéndice A.</b> Sistema bifuncional (CSSO-CaO) para la oxidación de CO y la captura de CO <sub>2</sub> simultáneamente.	166
<b>Apéndice B.</b> Errores de propagación de los resultados de permeación.	173
<b>Artículo de Investigación Publicado:</b> O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, J. Ortiz-Landeros, Ce <sub>0.85</sub> Sm <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub> -Sm <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub> composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO <sub>2</sub> separation, Journal of Membrane Science, 547, 11-18, 2018.	177
<b>Artículo de Investigación Publicado:</b> O. Ovalle-Encinia, J. Ortiz-Landeros, H. Pfeiffer, Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.05</sub> as Possible Oxidation Catalyst and Assessment of the CaO Addition in the Coupled CO Oxidation-CO <sub>2</sub> Capture Process, Ind. Eng. Chem. Res., 56, 6124–6130 2017.	185

## Resumen

El presente trabajo consistió en estudiar membranas bifásicas densas, compuestas por diferentes cerámicos y carbonatos fundidos, para separar selectivamente el CO<sub>2</sub> de una mezcla de gases a altas temperaturas. Este proyecto se desarrolló en dos etapas; durante la primera etapa se sintetizaron diferentes cerámicos, se estudió su estabilidad química y térmica, se midió la conductividad eléctrica, y se fabricaron soportes en forma de disco para analizar su densidad y porosidad abierta. En la segunda etapa se fabricaron las membranas densas por medio de la infiltración de carbonatos fundidos en los soportes porosos. Posteriormente, se realizaron las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas en diferentes mezclas de gases de alimentación. Para mejorar los valores de permeación de CO<sub>2</sub>, se propuso emplear un conductor iónico, un composito formado por un conductor iónico y otro mixto, y un conductor electrónico tipo perovskita para fabricar diferentes membranas densas. Además, se propuso la modificación superficial de la membrana por medio de la evaporación de partículas metálicas para incrementar los valores de permeación.

Los cerámicos sintetizados fueron la ceria dopada con samario (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub>, CSO) y codopada con estroncio (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub>, CSSO), un composito formado por Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> y Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> (CSO-SSAF) y una perovskita de fórmula Sr(Co<sub>0.8</sub>,Fe<sub>0.2</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (SCFT). Los análisis de estabilidad química y térmica mostraron que el compuesto denominado SCFT era inestable cuando la presión parcial de CO<sub>2</sub> era alta.

Por otro lado, los cerámicos CSO, CSSO y CSO-SSAF presentaron alta estabilidad termoquímica. Por lo tanto, las membranas fueron fabricadas con dichos soportes;

inicialmente los soportes en forma de disco fueron sinterizados a diferentes temperaturas (entre 900 y 1100°C). Posteriormente, fueron introducidos en una mezcla eutéctica de carbonatos fundidos a 600°C;  $(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})_2\text{CO}_3$  con una relación porcentual molar de 42.5, 32.5 y 25.0 respectivamente. El líquido se infiltró por capilaridad dentro de los poros del cerámico para formar una membrana densa. Posteriormente, se llevaron a cabo las pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$  utilizando diferentes mezclas de gases de alimentación:  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{He}$  y  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ . El gas de arrastre utilizado en el lado de permeación de la membrana fue He en el primer caso y  $\text{N}_2$  en los últimos dos casos.

Se correlacionó un modelo de permeación con los resultados experimentales de conductividad y microestructura de los carbonatos y la fase cerámica CSO; y se implementó por primera vez el cerámico CSSO para fabricar una membrana bifásica densa, se aprovechó su propiedad intrínseca de conductividad iónica debido al codopante, para permear selectivamente  $\text{CO}_2$  a partir de una mezcla de gases. De la misma manera, se implementó por primera vez el composito CSO-SSAF para fabricar dichas membranas, y se utilizó su propiedad de conductor mixto para aumentar la permeación de  $\text{CO}_2$  utilizando una mezcla de alimentación con baja presión parcial de oxígeno. Además, se propuso su modificación superficial a través del depósito de una capa metálica de Au/Pd y se explicó la separación de  $\text{CO}_2$  a través de tres diferentes mecanismos. Finalmente, se estudió la perovskita SCFT para su posible uso en la fabricación de membranas bifásicas densas para separar selectivamente  $\text{CO}_2$ .

Las membranas fabricadas presentaron un comportamiento exitoso, debido a que mostraron alta permeación de  $\text{CO}_2$  del orden de  $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , valores similares a los más altos

hasta hoy reportados en la literatura, además presentaron estabilidad y selectividad de CO<sub>2</sub> del orden de 10<sup>2</sup> aún bajo el hecho de usar bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub> en el gas de alimentación.

## **Abstract**

In the last two decades, the greenhouse gas (GHG) emissions have increased excessively, where the main cause is the combustion of fossil fuels for the energy production, industrial activity and motorized vehicles. One of the main GHG is the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), which will not decrease if the world population continue increasing the energy demand. The global warming and global climate change are consequences of the excessive emission of GHG. Furthermore, they are deteriorating crops, producing health issues and destroying ecosystems, among many other effects.

The scientific community has been working hardly in mechanisms for decreasing CO<sub>2</sub> emissions. For example, there are many works about clean energy, CO<sub>2</sub> capture and utilization. Although great advances have been achieved in the development of alternative clean energy technologies as the solar, wind, geothermic and electrochemical, those do not satisfy the global energetic production demand. Therefore, the fossil fuels will be the main energy source for long time. The alternative solutions to decrease CO<sub>2</sub> emissions are the CO<sub>2</sub> capture and utilization as raw material in other chemical processes. Anyway, the CO<sub>2</sub> separation from combustion gas is an essential process, where membranes have been studied widely during the last three decades for gas separation. Actually, right now, there are already membrane technologies implemented in the industry.

Therefore, in this study dense dual-phase membranes, based in ceramics and carbonates, were studied for the CO<sub>2</sub> separation from a gases mix at high temperatures. This project was developed in two stages. Initially, different ceramics were synthesized and characterized,

where the thermal and chemical stability were analyzed, electric conductivity was measured, and supports in disc shape were fabricated, sintered analyzing their density and porosity. During the second stage, the dense dual-phase membranes were fabricated by direct infiltration of molten carbonates in the porous supports. Then, CO<sub>2</sub> permeation tests were performed at high temperatures using different feed gas mixtures. In order to improve the CO<sub>2</sub> permeation, an ionic conductor, a composite based in ionic and electronic conductors, and an electronic conductor perovskite-type were proposed to fabricate different dense membranes. Furthermore, the membrane surfaces were modified using metallic particles deposited by evaporation to enhance the CO<sub>2</sub> permeation mechanism.

The synthesized ceramics were the samarium doped ceria (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub>, CSO) and co-doped with strontium (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub>, CSSO), the composite Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2-</sub>Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> (CSO-SSAF) and the perovskite Sr(Co<sub>0.8</sub>,Fe<sub>0.2</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (SCFT). The thermal and chemical stability analyses showed that SCFT was instable in high CO<sub>2</sub> partial pressures. On the other hand, CSO, CSSO and CSO-SSAF showed high thermochemical stabilities. Therefore, the dense membranes were fabricated with such supports; firstly all the supports in a disc shape were sintered at different temperatures. The supports were infiltrated using an eutectic mix of carbonates melted at 600 °C; (Li/Na/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with a percent molar ratio of 42.5, 32.5 y 25.0 respectively, to form the dense membrane the molten carbonates filled the porous by capillarity. After the fabrication of the dense membranes, different CO<sub>2</sub> permeation tests were performed using different gas mixture: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/He y CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He. The sweep gas was He for the first case and N<sub>2</sub> for the last two cases.



The correlation of a permeation model, using the experimental results of conductivity and microstructure, of the carbonates and CSO ceramic phases was analyzed. CSSO ceramic was used by the first time to fabricate a dense dual-phase membrane, where the co-dopant increased its ionic conductivity which was beneficial for the CO<sub>2</sub> permeation. In the same sense, it was proposed the CSO-SSAF composite to fabricate such membranes, using its properties of mixed conducting ceramic to increase the CO<sub>2</sub> permeance by using a feed gas mixture with low oxygen partial pressure. Moreover, a superficial modification was proposed by the first time by depositing an Au/Pd layer and three different mechanism of CO<sub>2</sub> separation were observed and explained. Finally, the SCFT perovskite was studied as a possible ceramic to fabricate a dense dual-phase membrane.

The fabricated membranes presented a successful behavior because they showed high CO<sub>2</sub> permeation of the order of  $10^{-7} \text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , values close to the highest reported today in the literature, also they showed thermochemical stabilities and high CO<sub>2</sub> selectivity of two order of magnitude, in spite of the CO<sub>2</sub> low partial pressures used in the feed gas.

## Lista de figuras

	Pie de figura	Página
Figura 1.1	Productos obtenidos a partir de la hidrogenación del CO <sub>2</sub> por medio de métodos de síntesis termoquímicos y electroquímicos.	8
Figura 1.2	Representación esquemática de la separación y captura del CO <sub>2</sub> .	9
Figura 1.3	Diagrama esquemático del proceso básico de separación de gas a través de una membrana.	16
Figura 1.4	Mecanismo de transporte a través de las membranas porosas.	19
Figura 2.1	Representación esquemática de un reactor de membrana densa cerámico-carbonato para la purificación del H <sub>2</sub> a partir del gas de síntesis.	23
Figura 2.2	Representación esquemática del mecanismo de separación de CO <sub>2</sub> de una membrana densa bifásica (cerámico-carbonatos fundidos). El gradiente de concentración es tal que $P'_{CO_2} > P''_{CO_2}$ .	33
Figura 2.3	Representación esquemática de la separación de CO <sub>2</sub> en una membrana densa basada en un conductor mixto, en presencia de oxígeno.	34
Figura 2.4	Representación esquemática de la separación de CO <sub>2</sub> en una membrana densa basada en un conductor electrónico, en presencia de oxígeno.	35
Figura 3.1	Representación esquemática de la metodología seguida durante el trabajo experimental.	40
Figura 3.2	Diseño de la prueba de estabilidad de las membranas cerámicas en una atmósfera de CO <sub>2</sub> . (1) Horno tubular de alta temperatura, (2) tubo de alúmina, (3) soportes cerámicos, (4) regulador de flujo, (5) gas de alimentación, (6) tubos de alúmina delgados.	47
Figura 3.3	Diseño experimental para la prueba de Arquímedes. (1) Elevador manual, (2) Dewar con nitrógeno líquido, (3) disco cerámico, (4) mesa de trabajo, (5) soporte de varilla delgada, (6) báscula.	49
Figura 3.4	Diseño experimental para la prueba de permeación de He a temperatura ambiente en el modo estacionario. (1) Cilindro de He, (2) controlador de flujo, (3) medidor de presión en el lado de alimentación, (4) soporte poroso, (5) celda de acero inoxidable, (6) medidor de presión intermembranal, (7) válvula fina y (8) medidor de flujo de salida.	51
Figura 3.5	Diseño experimental para la medición de conductividad por el método de 4 puntas. (1) Horno tubular de alta temperatura, (2) tubo de alúmina exterior, (3) tubo de alúmina interior, (4) muestra con electrodos, (5) cubiertas de alúmina para los cables conectados a los electrodos.	52

Figura 3.6	Representación esquemática del proceso de infiltración de carbonatos fundidos. (1) Mezcla de carbonatos, (2) horno de alta temperatura, (3) soporte poroso, (4) pinzas de acero, (5) elevador manual para sumergir el soporte.	54
Figura 3.7	Sistema de permeación de CO <sub>2</sub> a altas temperaturas. Tubo de alúmina densa (1) externo e (2) interno, (3) sistema de roscas de acero inoxidable, (4) o-rings para sellado inferior, (5) tubo de alúmina para gas de alimentación, (6) mezcla de gases de alimentación, (7) membrana densa, (8) salida del gas retenido, (9) venteo, (10) bridas de acero para sellado inferior del tubo externo, (11) mesa de trabajo, (12) sistema de bridas para el sellado superior del tubo externo, (13) gas de arrastre, (14) gas permeado, (15) cromatógrafo de gases y (16) horno tubular.	56
Figura 4.1	Representación esquemática de un material cerámico en forma de ópalo y de la tortuosidad de los canales infiltrados por los carbonatos.	60
Figura 4.2	Patrones de DRX de CSO: (a) polvos calcinados a 600 °C y (b) soporte sinterizado a 1200°C. (c) Micrografías de MEB de la sección transversal del soporte sinterizado a 1200°C.	61
Figura 4.3	Patrones de DRX: (a) mezcla de polvos CSO-grafito y (b) soporte sinterizado a 1200°C. Micrografías MEB: (c) grafito, (d) mezcla CSO-grafito y (e) soporte sinterizado a 1200°C.	62
Figura 4.4	Análisis de DRX de los soportes sinterizados a 1400°C: (a) CSO-NiO (80-20 % volumen); (b) CSO-Ni, después de reducir NiO a Ni usando H <sub>2</sub> a 800 °C y (c) CSO después de la lixiviación de Ni usando HNO <sub>3</sub> 1M.	65
Figura 4.5	Micrografías MEB de soportes CSO sinterizados a 1400°C fabricados con diferentes porcentajes de volumen de NiO sacrificado (a) 30%, (b) 40% y (c) 50%.	67
Figura 4.6	Permeación de He en modo estacionario a temperatura ambiente en función de la presión intermembranal. Soportes de CSO (a) no modificado, (b) modificado con grafito y modificado con NiO (c) $\epsilon=30\%$ , (d) $\epsilon=40\%$ y (e) $\epsilon=50\%$ .	67
Figura 4.7	Conductividad parcial de los carbonatos fundidos de la membranas densas: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=30\%$ , (d) $\epsilon=40\%$ y (e) $\epsilon=50\%$ .	69
Figura 4.8	(a) Conductividad iónica como función de la temperatura y (b) gráficas de Arrhenius de la conductividad iónica de los soportes sinterizados a 1550°C. (A) el presente estudio y (B) referencia.	70
Figura 4.9	Conductividad parcial del cerámico de las membranas densas: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=30\%$ , (d) $\epsilon=40\%$ y (e) $\epsilon=50\%$ .	72

Figura 4.10	Conductividad total de la membranas densas: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=30\%$ , (d) $\epsilon=40\%$ y (e) $\epsilon=50\%$ .	73
Figura 4.11	Imágenes de MEB de las membranas densas CSO: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=50\%$ .	74
Figura 4.12	Permeación de CO <sub>2</sub> de las membranas densas CSO: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=30\%$ , (d) $\epsilon=40\%$ y (e) $\epsilon=50\%$ .	74
Figura 4.13	Regresiones lineales de Arrhenius obtenidas a partir de la permeación de CO <sub>2</sub> de las membranas densas CSO: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=30\%$ , (d) $\epsilon=40\%$ y (e) $\epsilon=50\%$ .	76
Figura 4.14	DRX del lado de alimentación (A) y del lado de permeación (B) de las membranas densas CSO, después de las pruebas de permeación de CO <sub>2</sub> : (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=50\%$ . Las marcas verticales correspondiente al óxido de cerio (PDF 43-1002).	77
Figura 4.15	Imágenes de MEB del lado de alimentación y la sección transversal de las membranas densas CSO, después de las pruebas de permeación de CO <sub>2</sub> : (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) $\epsilon=50\%$ .	78
Figura 4.16	(A) Permeación de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> , y (B) selectividad de una membrana bifásica densa fabricada con CSO y carbonatos fundidos.	78
Figura 5.1	DRX de diferentes muestras de ceria dopada con (a) samario, codopada con (b) neodimio y (c) estroncio.	84
Figura 5.2	Conductividad eléctrica total de diferentes muestras de ceria dopada con (a) samario, codopada con (b) neodimio y (c) estroncio. El Apéndice B muestra la propagación del error en la medición de la conductividad.	86
Figura 5.3	Gráficas de Arrhenius. Regresión lineal del logaritmo natural de la conductividad total versus 1000/T de diferentes muestras de ceria dopada con (a) samario, (b) samario y neodimio, (c) samario y estroncio.	86
Figura 5.4	DRX de polvos del cerámico CSSO tratado térmicamente a 650°C.	88
Figura 5.5	a) y b) Imágenes MEB, c) ED-XRF de polvos de CSSO tratados a 650°C.	88
Figura 5.6	Curvas de dilatometría de la muestra CSSO en diferentes atmósferas. La longitud final es la longitud inicial menos el gradiente de contracción.	89

Figura 5.7	Patrones de DRX de los soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas de sinterización (a) 650°C, (b) 900°C, (c) 1000°C y (d) 1100°C.	90
Figura 5.8	Curvas del refinamiento por el método de Rietveld, de la estructura CSSO.	91
Figura 5.9	Análisis termogravimétrico de CSSO en diferentes atmósferas.	92
Figura 5.10	Patrones de DRX de CSSO sinterizado a diferentes temperaturas después de la prueba de estabilidad en CO <sub>2</sub> a 900°C/20hrs. Temperaturas de sinterización (a) 650°C, (b) 900°C, (c) 1000°C y (d) 1100°C.	93
Figura 5.11	Imágenes de SEM de los soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas. a) 900°C, b) 1000°C y c) 1100°C.	94
Figura 5.12	Porosidad abierta por el método de Arquímedes de los soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas.	94
Figura 5.13	Permeación de He versus la presión promedio intermembranal de soportes de CSSO sinterizados a diferentes temperaturas. (a) 950°C, (b) 1000°C y (c) 1050°C. R <sup>2</sup> es el coeficiente de determinación del modelo lineal.	95
Figura 5.14	Análisis de calorimetría diferencial de barrido de soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas. (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1050°C y (d) 1100°C.	96
Figura 5.15	Imágenes MEB de las membranas densas sinterizadas a diferentes temperaturas y fabricadas por infiltración directa de carbonatos fundidos. La columna izquierda corresponde a la sección superficial y la derecha a la transversal. a) y b) 950°C, c) y d) 1000°C, e) y f) 1050°C.	98
Figura 5.16	Permeación de CO <sub>2</sub> vs temperatura de operación de las membranas fabricadas a diferentes temperaturas de sinterización; a) 950°C, b)1000°C y c)1050°C. El Apéndice B el error de la medición de permeación de CO <sub>2</sub> .	99
Figura 5.17	Regresiones lineales de Arrhenius a partir del logaritmo natural de la permeación de CO <sub>2</sub> versus el inverso de la temperatura de operación de diferentes membranas fabricadas a diferentes temperaturas de sinterización (a) 950°C, (b) 1000°C y (c) 1050°C. R <sup>2</sup> es el coeficiente de determinación del modelo lineal.	100
Figura 5.18	Permeación de CO <sub>2</sub> y He en función de la temperatura de operación de la membrana fabricada a 1000°C.	101
Figura 5.19	Permeación de CO <sub>2</sub> versus temperatura de operación de las membranas fabricadas a 1050°C con a) carbonatos, b) modificada superficialmente con una capa de oro-paladio	103

Figura 6.1	Representación esquemática de los dos procesos de síntesis del composito.	108
Figura 6.2	DRX de las muestras puras de CSO y SSAF obtenidas por el método EDTA-citrato, y de la muestra composito obtenida por molienda. Picos de difracción de la (*) perovskita (PDF 28-1227) y la fase (o) fluorita (PDF43-1002).	108
Figura 6.3	DRX del composito sintetizado por EDTA-citrato precursor en un solo paso obtenido a diferentes temperaturas. Picos de difracción de la (*) perovskita (PDF 28-1227) y la fase (o) fluorita (PDF43-1002).	109
Figura 6.4	Imágenes MEB de los polvos cerámicos: a) CSO, b) SSAF, c) composito por molienda y d) composito en un paso.	112
Figura 6.5	Curvas de dilatometría de los compositos y las fases puras.	113
Figura 6.6	DRX de los compositos a) en un paso y b) por molienda a diferentes temperaturas de sinterización. Marcas verticales inferiores y superiores: picos de difracción de la perovskita (PDF 28-1227) y la fase fluorita (PDF43-1002) respectivamente. Fases secundarias: (†) SmO, (°) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (◆) no identificada.	114
Figura 6.7	Resultados del refinamiento por Rietveld del composito en un paso tratado a diferentes temperaturas de sinterización: a) parámetros de red y (b) porcentaje en peso de las fases del composito.	115
Figura 6.8	Resultados del refinamiento por Rietveld del composito por molienda tratado a diferentes temperaturas de sinterización; a) parámetros de red y (b) porcentaje en peso de las fases del composito.	116
Figura 6.9	DRX del composito en un paso a diferentes temperaturas de sinterización, después de la prueba de estabilidad en CO <sub>2</sub> . Marcas verticales inferiores y superiores: picos de difracción de la perovskita (PDF 28-1227) y la fase fluorita (PDF43-1002) respectivamente.	116
Figura 6.10	Análisis termogravimétricos de los polvos del composito en un paso.	117
Figura 6.11	Imágenes MEB de los soportes sinterizados: a) 900, b) 1000 y c) 1100 °C. d) Porosidad abierta determinada por el método de Arquímedes.	118
Figura 6.12	Sección transversal de la membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C	119
Figura 6.13	a) Análisis termogravimétrico del composito de un paso y b) análisis de DRX después de la prueba termogravimétrica. Marcas verticales inferiores y superiores: picos de difracción de la perovskita (PDF 28-1227) y la fase fluorita (PDF43-1002)	120

	respectivamente.	
Figura 6.14	Permeación de CO <sub>2</sub> de las membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a diferentes temperaturas: a)950, b)1050 y c)1100 °C.	121
Figura 6.15	Curvas de Arrhenius. Membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a diferentes temperaturas: a) 950, b) 1050 y c) 1100 °C.	122
Figura 6.16	Permeación de CO <sub>2</sub> y He de una membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C.	123
Figura 6.17	Permeación de CO <sub>2</sub> de una membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C. a) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.00, b) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.06.	124
Figura 6.18	Curvas de Arrhenius a partir de la permeación de las membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a 1100 °C. a) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.00, b) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.06.	125
Figura 6.19	Permeación de oxígeno total ( $P_{O_2}^T$ ) debido a la formación de iones carbonato ( $P_{O_2}^1$ ) y a través de la red ( $P_{O_2}^2$ ).	126
Figura 6.20	Permeación de CO <sub>2</sub> de una membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C y modificada superficialmente con una capa de Au/Pd. a) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.00, b) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.06.	129
Figura 6.21	Representación esquemática de los tres mecanismos de permeación de CO <sub>2</sub> a través de la membrana CSO-SSAF-carbonatos modificada superficialmente con Au/Pd.	129
Figura 6.22	Curvas de Arrhenius a partir de la permeación de las membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a 1100°C y modificada superficialmente con una capa de Au/Pd. a) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.00, b) P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.06.	130
Figura 6.23	Resultados de permeación de O <sub>2</sub> y ΔCO <sub>2</sub> de la membrana modificada.	131
Figura 7.1	DRX de polvos del cerámico SCFT tratado térmicamente a 900 y 1100 °C, las marcas verticales corresponden a los picos de reflexión de Bragg de ♦SrCO <sub>3</sub> (PDF 05-0418) y la perovskita *SrFeO <sub>3</sub> (PDF 28-1227).	135
Figura 7.2	a) y b) Imágenes MEB, c) ED-XRF de polvos de SCFT tratado a 1100 °C.	136
Figura 7.3	Análisis termogravimétrico de SCFT tratado a 1100°C en atmósferas de CO <sub>2</sub> y de N <sub>2</sub> .	137
Figura 7.4	Análisis mecánico térmico de SCFT tratado a 1100°C.	138
Figura 7.5	DRX de los soportes SCFT sinterizados a diferentes temperaturas, las marcas verticales corresponden a los picos de reflexión de Bragg de la perovskita SrFeO <sub>3</sub> (PDF 28-1227).	139

Figura 7.6	Porosidad abierta en función de la temperatura de sinterización. Imagen MEB del soporte SCFT sinterizado a 1100°C.	140
Figura 7.7	DRX después de las pruebas de estabilidad. Las marcas verticales corresponden a la estructura tipo perovskita SrFeO <sub>3</sub> . Las fases secundarias identificadas son: (●) CoO, (◆)SrO, (*)TiO y (†)SrO <sub>2</sub> .	141



## Lista de Tablas

	Página
Tabla 2.1 Diferentes reportes relacionados con la fabricación de membranas a base de cerámicos y carbonatos para separar selectivamente CO <sub>2</sub> .	29
Tabla 2.2 Aplicaciones de diferentes tipos de membranas en diferentes procesos industriales	37
Tabla 4.1 Porosidad abierta de los soportes CSO preparados con NiO.	65
Tabla 4.2 Análisis de la porosidad abierta de los soportes CSO.	67
Tabla 4.3 Cálculo del cociente de fracción volumen y tortuosidad del cerámico utilizando la Ecuación 4.4.	71
Tabla 5.1 Resultados del análisis elemental de la muestra CSSO tratada a 650°C.	89
Tabla 5.2 Resultados del refinamiento por el método de Rietveld de las muestras CSSO sinterizadas a diferentes temperaturas.	91
Tabla 5.3 Resultado del análisis de regresión lineal de las gráficas de permeación de He vs. presión promedio de los soportes de CSSO.	96
Tabla 5.4 Tamaño promedio de poro por la técnica de termoporometría.	97
Tabla 5.5 Energías de activación a partir de las curvas de Arrhenius de la Figura 5.18.	100
Tabla 6.1 Cristalografía inicial para el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.	110
Tabla 6.2 Resultados del refinamiento por el método de Rietveld.	110
Tabla 7.1 Resultados del análisis ED-XRF de la muestra SCFT tratada a 1100°C.	137

## Introducción

En las últimas décadas, la comunidad científica ha trabajado arduamente en resolver el problema del calentamiento global. El aumento de la temperatura promedio de la Tierra se debe al fenómeno natural denominado efecto invernadero alterado actualmente por la actividad humana [1]. El incremento de la temperatura global se está acelerando debido a la intensificación del efecto invernadero causada por las emisiones desmedidas de los gases de efecto invernadero (GEI) [2], [3]. Uno de los principales GEI es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) [4], [5] producido por el uso de combustibles fósiles [6], [7]. El incremento de la actividad industrial [8], la producción energética [9], la producción de cementos [10] y el uso de vehículos automotores [11] son las principales razones de las emisiones descontroladas de  $\text{CO}_2$  [4-6]. En este sentido, a pesar de los esfuerzos para desarrollar fuentes de energía renovable que puedan sustituir la producción energética a partir de la quema de combustibles fósiles, estas no satisfacen la demanda energética que se requiere a nivel mundial.

En respuesta a esta problemática energética y medioambiental se han realizado muchos estudios para mitigar las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Estos estudios están orientados a la captura y utilización de  $\text{CO}_2$  [12], [13], pero las tecnologías desarrolladas a partir de estos no serían posibles sin la ayuda de las tecnologías para la separación de gases, siendo las membranas la solución más viable [14]. Las membranas se clasifican en orgánicas, inorgánicas e híbridas. Dentro de las membranas orgánicas se encuentran las poliméricas y biológicas [15]. En cuanto a las membranas inorgánicas, estas se agrupan en cerámicas y metálicas [14]–[17]. En el grupo de las membranas cerámicas se encuentra un tipo novedoso de membranas; las

membranas densas bifásicas [18]–[20], las cuales han sido desarrolladas para separar moléculas a partir de su difusión en forma de iones. Dichas membranas en forma de disco están constituidas de una fase cerámica con alta conductividad iónica y/o electrónica y carbonatos fundidos infiltrados a través de los poros del disco cerámico. El mecanismo de separación de  $\text{CO}_2$  consiste en su transformación a ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) por medio de su reacción superficial con los iones oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) del cerámico, los iones carbonato se transportan a través de los carbonatos fundidos hasta el otro lado de la membrana en donde ocurre la reacción inversa, los iones oxígeno ocupan las vacancias del cerámico y el  $\text{CO}_2$  es liberado listo para ser capturado o utilizado como materia prima. Esta característica permite que dichas membranas tengan una selectividad muy alta y que sus valores de permeación dependan de las interacciones superficiales, la microestructura de la membrana y las propiedades de conductividad iónica y/o electrónica del cerámico. Con base en lo anterior las membranas bifásicas densas compuestas de cerámicos con altas conductividades iónicas o mixtas y estables en  $\text{CO}_2$  favorecerán la separación selectiva y captura de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. La microestructura de la membrana definida por la tortuosidad, la fracción sólida y la morfología de los canales de carbonatos y la fase cerámica afectarán la eficiencia de la membrana durante las pruebas de permeación a altas temperaturas. Dichos parámetros microestructurales e intrínsecos a la membrana deberán optimizarse para mejorar los flujos de permeación. Adicionalmente, la modificación superficial y el uso de bajas presiones parciales de oxígeno en el gas de alimentación podrían funcionar como mecanismos asistidos para aumentar la permeación de dióxido de carbono.

En el presente proyecto de investigación, se estudiaron las membranas bifásicas densas a base de cerámicos conductores iónicos y carbonatos fundidos para la separación selectiva de

CO<sub>2</sub> a partir de una mezcla de gases a altas temperaturas. Debido a que el mecanismo de separación de dichas membranas involucra el transporte de especies iónicas como O<sup>2-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a través del volumen de las membranas, el desarrollo de esta tecnología implica el estudio de cerámicos con alta conductividad iónica y estabilidad química y térmica. De esta manera se pretende asegurar la eficiencia en la separación de CO<sub>2</sub>. Por esa razón, se trabajó con cuatro diferentes cerámicos conductores las fluoritas Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub> y Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>,Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub>, el composito Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2-δ</sub>-(Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)(Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>)O<sub>3-δ</sub> y la perovskita Sr(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>).

El uso de las fases de ceria se debió a que se ha demostrado que el semiconductor CeO<sub>2</sub> dopado presenta alta conductividad iónica, también se ha estudiado el efecto de los codopantes y se ha concluido que entre más dopantes de diferente tipo mejor será la conducción iónica. En cuanto al composito se demostró que presenta alta permeación de oxígeno lo cual puede beneficiar la permeación de CO<sub>2</sub>. Además, este material y la perovskita son conductores mixtos lo cual puede favorecer la permeación de CO<sub>2</sub> por medio de la adición de oxígeno en el gas de alimentación.

# Capítulo 1.

## Generalidades

Nuestra civilización perecerá, a menos que el hombre regenere el medio ambiente a la misma velocidad con que su ciencia lo altera.

Carl R. Rogers

### *1.1 El CO<sub>2</sub> y su contexto medioambiental*

El efecto invernadero es un proceso natural que se da debido a la existencia de una atmósfera formada por moléculas capaces de absorber la radiación de onda larga emitida por la superficie terrestre [1], [21]. Estas mismas moléculas son transparentes a la radiación de onda corta emitida por el Sol, la cual calienta la superficie terrestre de tal manera que se produce el albedo terrestre. El 99% de la atmósfera terrestre está constituida principalmente por N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, pero sólo las moléculas que pueden absorber la energía infrarroja, reflejada por la superficie terrestre y cuyo momento dipolar puede ser modificado, son las que provocan el calentamiento global. Lo anterior se debe a que generan una banda espectral que bloquea la mayoría de las radiaciones emitidas por la superficie, de tal manera que dichas radiaciones rebotan hacia la superficie lo cual provoca el calentamiento terrestre [22]. Estas moléculas gaseosas son conocidas como gases de efecto invernadero (GEI), las principales son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el vapor de agua, aunque también se encuentran los gases traza como el metano (CH<sub>4</sub>), el ozono (O<sub>3</sub>), los compuestos fluorocarbonados (CFCs), etc [23], [24]. Sin este fenómeno la Tierra sería 33°C más fría y posiblemente la vida no sería posible. Sin embargo, el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se ha vuelto un problema provocado por

la actividad humana, debido principalmente a la creciente industrialización. En el último siglo la cantidad de CO<sub>2</sub> aumentó 33% debido a la quema de combustibles fósiles por el exceso de la demanda energética, el aumento demográfico y la deforestación, entre otros. Se ha demostrado que este exceso de emisiones de CO<sub>2</sub> está provocando un cambio climático global debido al sobrecalentamiento terrestre [25], [26].

En México el informe del inventario nacional de emisiones de GEI (INEGEI) del periodo 1990-2010 [7] realizado por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), indica que el consumo de combustibles fósiles creció 53.1 % en el período comprendido entre 1990 y 2010. Además, las emisiones de CO<sub>2</sub> se incrementaron en 48.9 %, y en ese mismo periodo, el aumento en la emisión equivalente de CO<sub>2</sub> en la industria energética fue de 72.8 %, en la industria de la manufactura y construcción fue de 7.7 % y en el sector de transporte fue de 86.7 %. En el año 2010 las emisiones equivalentes de CO<sub>2</sub> fueron; en la industria eléctrica de 115.537 Mton, en la industria de manufactura de 60.349 Mton y en el sector transporte de 166.411 Mton. Consecuentemente, es evidente que la demanda energética y el sector industrial están vinculados al aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>. De hecho, estudios recientes a nivel mundial han mostrado que la combustión de combustibles fósiles en la industria representan el 56 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> [27]–[29].

## *1.2 Alternativas para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub>*

Debido a que una de las principales causas de la emisión excesiva de CO<sub>2</sub> es la quema de combustibles fósiles para la producción de energía, la comunidad académica e industrial se ha enfocado en el estudio de fuentes de energía alternas y limpias, y de la producción de nuevas tecnologías para la generación y almacenamiento de dicha energía [30]–[36]. Por ejemplo, la energía solar a través de las celdas fotovoltaicas [37]–[39], energía solar térmica o energía de concentración termosolar [40], el estudio de la tecnología de turbinas para la energía eólica [41], [42], energía geotérmica [43]–[45], celdas de combustible [46]–[49], entre otras. Sin embargo, la demanda energética mundial y la potencia requerida aún no pueden ser cubiertas por este tipo de energías.

Aunque las celdas fotovoltaicas son una excelente alternativa para reducir la quema de combustibles fósiles aún siguen enfrentando retos significativos, por ejemplo, la esporádica productividad que se ve reflejada por las fluctuaciones en la producción energética debido a los cambios en la intensidad de la radiación solar [50], [51], también la integración de los paneles fotovoltaicos a las redes eléctricas existentes a aumentado los problemas técnicos y lo más importante es la estabilidad de la energía, directa o indirectamente [52]. Estos problemas se deben a los cambios en la intensidad y la temperatura, además, se requieren sistemas de almacenamiento de energía para evitar las fluctuaciones en la producción de la energía eléctrica [50], [53]. Actualmente, se sigue tratando de resolver estos problemas e incluso se han propuesto nuevos sistemas híbridos fotovoltaicos y térmicos que permiten calentar y producir electricidad, estos tienen un gran potencial en el futuro [40]. De la misma manera la energía eólica presenta dificultades tecnológicas relacionadas con las condiciones

ambientales, el almacenamiento energético y la distribución energética en las redes actuales [54]–[56]. Las celdas de combustible que también parecen ser una opción atractiva a futuro aún están en pleno desarrollo [57]–[59]. Dado que la población y la industrialización siguen creciendo la demanda energética seguirá aumentando, por lo que la quema de combustibles fósiles seguirá siendo la principal fuente hasta que no exista un desarrollo pleno en las fuentes de energía limpia.

Una manera de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, a corto plazo, consiste en capturarlo y almacenarlo o secuestrarlo y utilizarlo como materia prima para la producción de otros químicos a partir del gas de combustión. Se han propuesto métodos sustentables que combinan la captura y secuestro (CCS por sus siglas en inglés) del CO<sub>2</sub> y la producción de biocombustible [60]. La captura y secuestro o almacenamiento están definidos como la remoción directa de CO<sub>2</sub> de las plantas industriales y subsecuentemente su almacenamiento en un medio seguro. Esta es una de las técnicas más prometedoras para reducir el CO<sub>2</sub> e incluso es factible para fuentes grandes de emisiones de CO<sub>2</sub> [61], [62].

Para prevenir que el CO<sub>2</sub> entre a la atmósfera se deben buscar estrategias viables para su captura desde la combustión del combustible fósil. Entre las diversas fuentes de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> se encuentran las plantas de energía de quema de carbón, plantas de biomasa y cementeras [10], [63]–[65]. Existen tres principales procesos de separación de CO<sub>2</sub> [60], [66]: (i) absorción, mediante la cual el gas es absorbido por un solvente líquido por medio de la formación de un compuesto químico, después el líquido es trasladado a otro compartimento donde es calentado para liberar el CO<sub>2</sub> [67]–[69]; (ii) sorción química, donde el CO<sub>2</sub> reacciona selectivamente con un sólido el cual es regenerado disminuyendo la presión



o aumentando la temperatura del sistema para liberar el  $\text{CO}_2$  [66], [70]–[73]; (iii) sistema de membranas, aquí el  $\text{CO}_2$  es separado del gas de combustión por medio de la permeación selectiva a través de una membrana [13], [14], [18], [74]–[78].

Otra alternativa con mayor interés industrial es la transformación del  $\text{CO}_2$  en un producto de valor agregado como el  $\text{CH}_4$  a través del proceso de metanación [79]. Este proceso consiste en la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  lo cual puede también producir otros compuestos químicos de valor agregado como gas de síntesis, metanol, ácido fórmico, etc. (Figura 1.1)[79], [80].

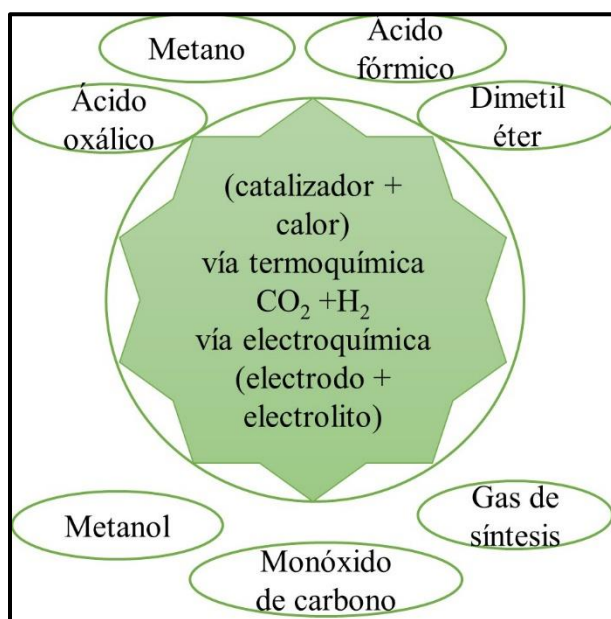


Figura 1.1. Productos obtenidos a partir de la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  por medio de métodos de síntesis termoquímicos y electroquímicos [79].

Los procesos de captura y/o utilización de  $\text{CO}_2$  pueden darse en sistemas de poscombustión, precombustión u oxicomustión [6], [67], [81]–[84] (Figura 1.2). El proceso de captura en la

poscombustión consiste en separar el CO<sub>2</sub> después del proceso de combustión y antes de que se ventee a la atmósfera [9], [85]–[88].

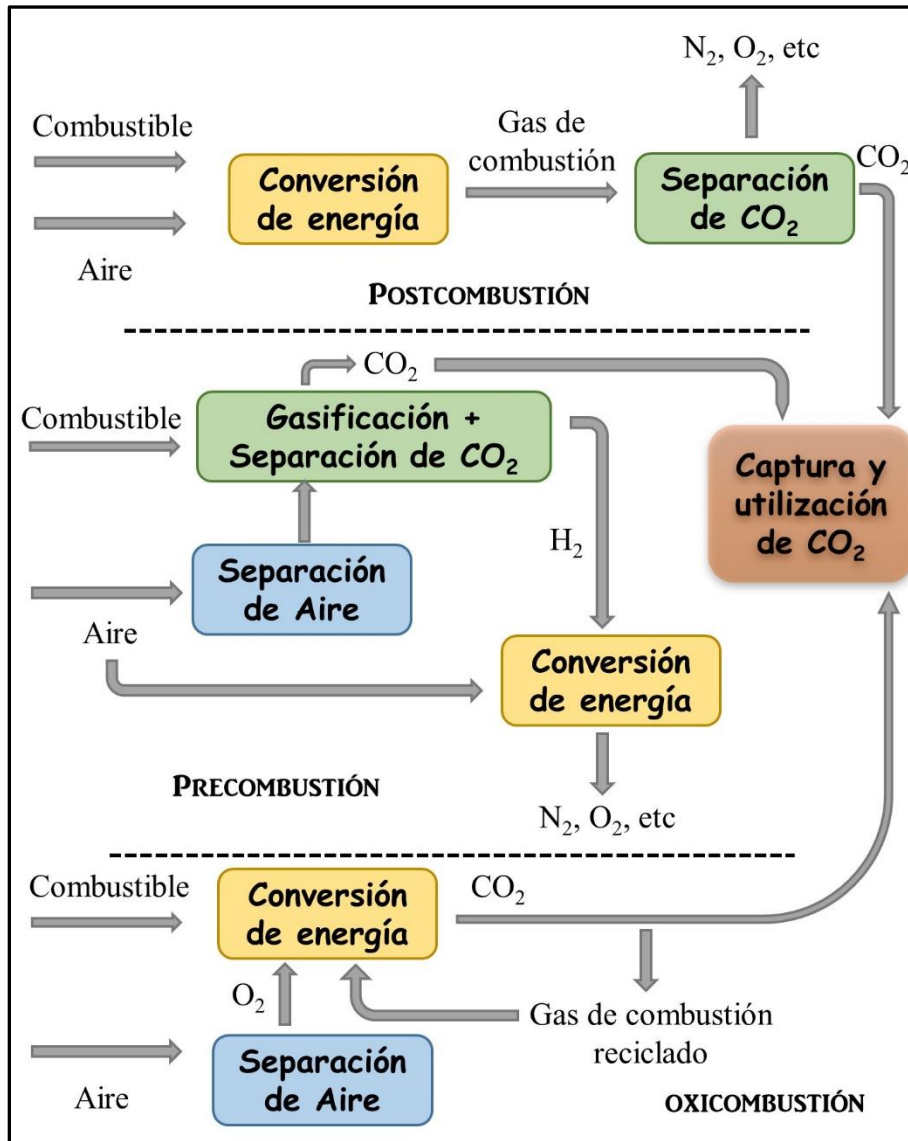


Figura 1.2. Representación esquemática de la separación y captura del CO<sub>2</sub> [82].

La captura en la precombustión se puede dar antes del proceso de la combustión sólo si los combustibles fósiles son gasificados (parcialmente combustionados o reformados) con oxígeno a elevadas presiones para producir una mezcla de CO y H<sub>2</sub> [85], [89].

Posteriormente, se agrega vapor de agua y se pasa la mezcla a través de catalizadores para llevar a cabo la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR por sus siglas en inglés), lo cual promueve la formación de CO<sub>2</sub> y exceso de hidrógeno a partir del CO (Ecuación 1.1) [90], [91]. En este caso, el CO<sub>2</sub> es separado para tener una fuente de combustible rica en hidrógeno. Finalmente, en la oxidación solamente se provee O<sub>2</sub> para la combustión, el combustible se quema en una mezcla rica en O<sub>2</sub> y de gases de combustión reciclados, principalmente CO<sub>2</sub> y vapor de agua, que puede ser separado y limpiado durante el proceso de compresión [92]–[94]. En los tres casos es esencial la separación del CO<sub>2</sub> a partir de una mezcla de gases cuyas condiciones termodinámicas varían dependiendo del propósito de la separación.



### ***1.3 Materiales usados para la captura de CO<sub>2</sub>***

Se han estudiado diferentes absorbentes y adsorbentes para capturar el CO<sub>2</sub> [60], [95]–[98]. En cuanto a la adsorción, el gas es adsorbido en sólidos que posteriormente son regenerados a través de la aplicación de diferentes condiciones de operación, por ejemplo, presión o temperatura. Entre los diferentes tipos de adsorbentes se encuentran el carbón activado, óxidos metálicos, alúmina, fosfatos y zeolitas, estructuras metal orgánicas, polímeros y aminas modificadas [99]–[110].

La absorción puede ser física o química, depende de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el solvente y, generalmente, se lleva a cabo a altas presiones. Un sistema de absorbente químico consiste en un solvente, un absorbente y un dispositivo regenerador [67], [111]. Se ha empleado la

absorción integrada en los procesos de poscombustión de las plantas de energía y ha sido comercializada utilizando aminas, aunque se tiene que considerar su regeneración y su bajo nivel tóxico y corrosivo [99]–[102], [112]. El  $K_2CO_3$  soportado en MgO ha mostrado una eficiencia muy alta en la captura de  $CO_2$  [113], también algunos líquidos iónicos integrados con grupos funcionales como los aminoácidos [114].

Para diferentes condiciones de operación se demandan diferentes tipos de absorbentes, por ejemplo, para una presión parcial de  $CO_2$  mayor al 15 %vol. solventes sólidos como los hidróxidos de litio o zirconatos de litio son de los más adecuados [115]–[118]. De cualquier manera, para mejorar la captura de carbono y reducir el costo energético se han hecho una gran cantidad de estudios, la idea central radica en maximizar el área específica y la transferencia de masa para los procesos de absorción y desorción.

#### ***1.4 Procesos para la utilización de $CO_2$ como materia prima***

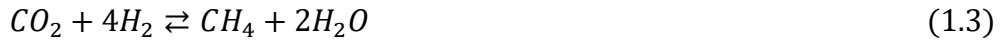
El  $CO_2$  es un gas abundante, barato, reciclable y una fuente de carbón que puede reemplazar otros químicos tóxicos [119], por esa razón la investigación en catálisis está aumentando para encontrar maneras de desarrollar catalizadores de alto impacto para la valorización de la materia prima de carbón renovable. De todas las posibles transformaciones de  $CO_2$  a productos de carbón simples o complejos, las reacciones más prometedoras en términos de balance energético, desempeño del catalizador, reusabilidad y perspectivas de escalamiento, podrían ser (i) la reducción a CO, (ii) hidrogenación para formar metanol o metano y (iii) formación de policarbonatos [83], [95], [120]–[122].

La reacción de reducción es la más atractiva debido a que los productos son más reactivos que el CO<sub>2</sub> y pueden ser usados como portadores energéticos, sin embargo, tiene un alto coste debido a que no es suficientemente eficiente y algunos procesos requieren el uso de hidrógeno [121]. Por otro lado, la formación de policarbonatos es un proceso bien conocido y viable de realizar sin necesidad de desarrollar tecnología a largo plazo [123], [124]. La reacción entre el CO<sub>2</sub> y epóxidos comúnmente se emplea para formar carbonatos cíclicos los cuales son usados como solventes, electrolitos en baterías y precursores para sintetizar policarbonatos, poliuretano u orgánicos [125], [126]. Entre los solventes orgánicos amigables con el medio ambiente el carbonato de dimetilo (DMC por sus siglas en inglés) es uno de los solventes que se pueden sintetizar a partir de la reacción entre el CO<sub>2</sub> y metanol [127]. Adicionalmente, el dióxido de carbono se ha utilizado industrialmente para sintetizar urea, ácido salicílico y carbonatos inorgánicos [128]–[130]. Se ha investigado la transformación de compuestos orgánicos a través de la inserción de CO<sub>2</sub>, pero hasta ahora el proceso se ha visto limitado por los requerimientos de alta temperatura (~300°C) y altas presiones, es un reto sobre el cual se está trabajando.

A través del proceso de hidrogenación del CO<sub>2</sub> se ha sintetizado ácido fórmico (empleando una base para completar la reacción), formiatos y alquilo formiatos en presencia de alcoholes o formamidas [131], [132]. También, se ha sintetizado el metanol (Ecuación 1.2) el cual es muy conveniente debido a que puede ser deshidrogenado para obtener H<sub>2</sub> por lo que puede servir como un almacenador portable de hidrógeno, además de que sustituye la gasolina y el gasóleo [133].



Asimismo, la metanación a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> (Ecuación 1.3) es un proceso industrialmente viable [79]. Evidentemente para ambas reacciones se requiere el desarrollo de mejores catalizadores.



Industrialmente, se ha hablado del uso de CO<sub>2</sub> en la conversión de metano y otros hidrocarburos usando el reformado en seco para obtener gas de síntesis, una mezcla principalmente de CO y H<sub>2</sub> (Ecuación 1.4) [134]–[138]. Para cualquier aplicación práctica esta reacción tendría que llevarse a cabo a altas temperaturas para obtener aceptables conversiones. Además, esta reacción se realiza en conjunto con la reacción de desplazamiento de vapor de agua reversible (Ecuación 1.5), lo cual provoca que la razón entre el CO y el H<sub>2</sub> sea menor a 1:1 [139], y también las condiciones de la reacción favorecen el depósito de carbón.



Por lo anterior, se ha planteado una alternativa al reformado en seco de metano sin dejar a un lado el CO<sub>2</sub> como materia prima. Esta consiste en efectuar la reacción de reformado de metano o gas natural con vapor de agua (Ecuación 1.6) [140]–[142] y, posteriormente, la reacción de desplazamiento de vapor de agua (Ecuación 1.1) para obtener la relación H<sub>2</sub>/CO deseada.



Una de las ventajas con este proceso es que el CO<sub>2</sub> requerido puede ser extraído del flujo del horno reformador usado para calentar el sistema del reactor del reformado con vapor. La

oxidación parcial de metano (Ecuación 1.7) es otra opción [140], [143], [144], cuyo producto es CO y H<sub>2</sub> pero que al igual que en el reformado de metano se puede reaccionar con agua para efectuar la reacción de WGS y de esta manera se enriquecería de H<sub>2</sub> el producto final. De cualquier manera, se puede observar que es indispensable la separación del CO<sub>2</sub> para reutilizarlo cíclicamente en los procesos de conversión y obtención de un combustible puro de H<sub>2</sub>.

### ***1.5 Membranas: Definición, clasificación y conceptos básicos***

Una membrana es una interface delgada, una barrera física, que permite el transporte selectivo de especies químicas que están en contacto con ella y modera su permeación [16]. Esta barrera física puede ser homogénea, es decir, completamente uniforme en composición y estructura; también puede ser química o físicamente heterogénea, por ejemplo, que contenga diferentes poros de dimensión finita, que se componga de una estructura de capas, o bien, que esté conformada de dos o más fases de composición química diferente [15], [16]. En función de la composición química de las membranas, estas se clasifican en orgánicas, inorgánicas e híbridas (orgánicas/inorgánicas) [14]–[16], [145]. Dentro de las orgánicas se encuentran las poliméricas y biológicas; las inorgánicas se clasifican en cerámicas y metálicas.

En cuanto a la aplicación de membranas en función de la separación de gases, existen diferentes categorías que están en función del tamaño de las especies químicas permeadas: nanofiltración (NF) (0.1-2nm) como iones, átomos, moléculas; ultrafiltración (UF) (2-100nm) como las macromoléculas o partículas coloidales; y la microfiltración (MF) (100-

1000nm) tal como las partículas microscópicas [146], [147]. Con base en esta clasificación, las membranas inorgánicas se pueden separar en función de sus propiedades microestructurales. Estas pueden ser densas (no porosas) o porosas las cuales se dividen en microporosas, asociadas con los procesos de NF, las mesoporosas relacionadas con la UF, y macroporosas asociadas con los mecanismos de MF [15]. Las membranas densas, UF o MF están compuestas principalmente de cristales cerámicos o metálicos y las membranas inorgánicas microporosas son principalmente zeolitas, silicatos de aluminio, carbón o  $\text{SiO}_2$  [15], [148].

Las membranas poliméricas, que actualmente predominan como aplicaciones industriales, se clasifican en vídriosas y elásticas [14], [149]. En las últimas décadas las membranas inorgánicas han sido estudiadas y desarrolladas rápidamente debido a su amplio potencial de aplicación en celdas de combustible, reactores de membrana, procesos químicos y separación a altas temperaturas [150], [151]. Además, se ha reportado que la degradación en la eficiencia de las membranas poliméricas se debe al reordenamiento de las cadenas poliméricas, haciendo que se reduzca el número y tamaño de los elementos de volumen libre que contribuyen a la permeación del gas de la membrana [152].

Durante el proceso de permeación por membranas existen diversos conceptos que se deben considerar para definir los parámetros de operación de la membrana y cuantificar su eficiencia [15], [16]. El lado de alimentación de la membrana es la sección por la cual incide el gas molecular que se desea permear y con mayor concentración de masa, el lado de permeado de la membrana es la región a través de la cual fluye el gas molecular permeado selectivamente. También existe una porción del gas de alimentación que no es permeado al



que se le denomina gas retenido. Generalmente se emplea un gas de arrastre en el lado de permeado para reducir la presión parcial del gas permeado, de esta manera la diferencia de presiones parciales ayuda como fuerza motriz en el proceso de permeación. La Figura 1.3 muestra la representación esquemática de los conceptos aquí definidos. Otros conceptos básicos en los procesos de transporte en una membrana inorgánica son la velocidad del flujo de permeación  $Q$  (mol/s), el área de permeación ( $S$ ) y el espesor de la membrana ( $L$ ) representados esquemáticamente en la Figura 1.3.

Con lo anterior se puede definir el flujo de permeación o densidad de flujo (Ecuación 1.8),  $J$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ], como se ve a continuación:

$$J = \frac{Q}{S} \quad (1.8)$$

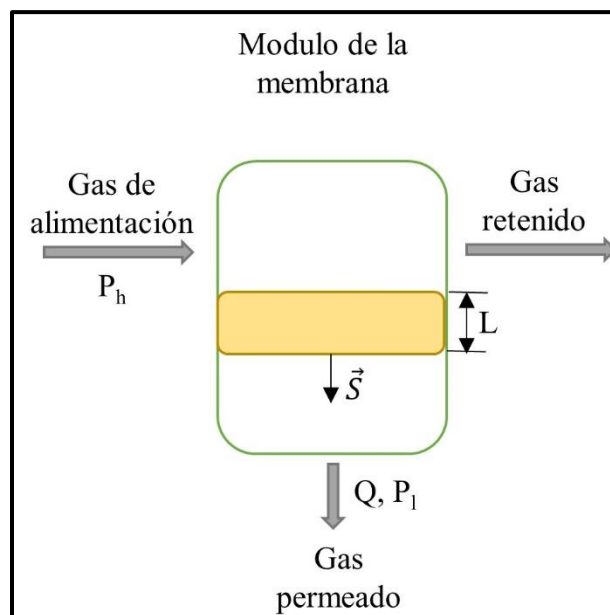


Figura 1.3. Diagrama esquemático del proceso básico de separación de gas a través de una membrana [16], [17]

También, es común emplear la permeabilidad (Ecuación 1.9),  $f$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ], dada de la siguiente manera:

$$f = \frac{LQ}{S(P_h - P_l)} \quad (1.9)$$

En donde  $P_h$  y  $P_l$  (Figura 1.3) son las presiones parciales del gas alimentado y permeado respectivamente (presión alta y baja respectivamente). Se puede observar que en  $f$  se considera el espesor de la membrana y la diferencia de presiones parciales entre ambos lados de la membrana. De la misma manera, pero sin tomar en cuenta el espesor de la membrana, se define la permeación (Ecuación 1.10),  $F$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ], definida como:

$$F = \frac{Q}{S(P_h - P_l)} \quad (1.10)$$

Si la densidad de flujo  $J$  depende linealmente de la caída de presión se emplea la permeabilidad para indicar las propiedades de permeado del material. De lo contrario, se utiliza la permeación como medida de las propiedades de la membrana. Otro concepto comúnmente empleado para describir la eficiencia de una membrana es el factor de separación (Ecuación 1.11) para cuantificar la separación de una mezcla de gases.

$$\alpha_{ij} = \frac{\frac{Y_i}{Y_j}}{\frac{X_i}{X_j}} \quad (1.11)$$

En donde  $i$  y  $j$  corresponden a los gases permeados,  $i$  es la especie que se desea separar selectivamente de  $j$ , además,  $X$  y  $Y$  son las concentraciones de los gases retenido y permeado respectivamente.

### ***1.5.1 Procesos de separación de gases a través de membranas***

Existen cuatro principales mecanismos a través de los cuales las membranas porosas separan gases (Figura 1.4), estos son la difusión por Knudsen, difusión superficial, condensación por capilaridad y tamizado molecular [15], [16]. Sin embargo, las membranas inorgánicas densas trabajan mediante el mecanismo de solución difusión y son altamente selectivas [14].

La base de la difusión por el método Knudsen es el peso molecular de las especies químicas involucradas, este mecanismo ocurre en la fase gaseosa a través de los poros de la membrana con un diámetro ( $d$ ) menor que la dimensión del camino libre medio de las moléculas ( $\lambda$ ) de la mezcla del gas, lo cual significa que el número Knudsen ( $\lambda/d$ ) es mucho mayor que uno. El movimiento de las moléculas dentro de los canales de poros estrechos se realiza a través de las colisiones entre las especies químicas difundidas y la pared del poro. En este mecanismo la velocidad de permeación de cada componente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular, de acuerdo a esto las moléculas de  $N_2$  son preferentemente permeadas a las de  $CO_2$ . Por lo que la selectividad de  $CO_2$  por este mecanismo es muy baja para una mezcla  $N_2/CO_2$ .

En cuanto al mecanismo de difusión superficial, las especies difundidas son adsorbidas en las paredes del poro, después son transportadas a lo largo de la superficie hacia la región de menor concentración. Las moléculas con mayor peso molecular, polaridad y polarizabilidad son adsorbidas selectivamente en la superficie de la membrana. Por lo anterior, es posible reducir la permeación de las moléculas no deseadas debido a que las adsorbidas reducen el

tamaño de poro de la membrana. Este mecanismo depende de la temperatura, la presión y la naturaleza de la superficie.

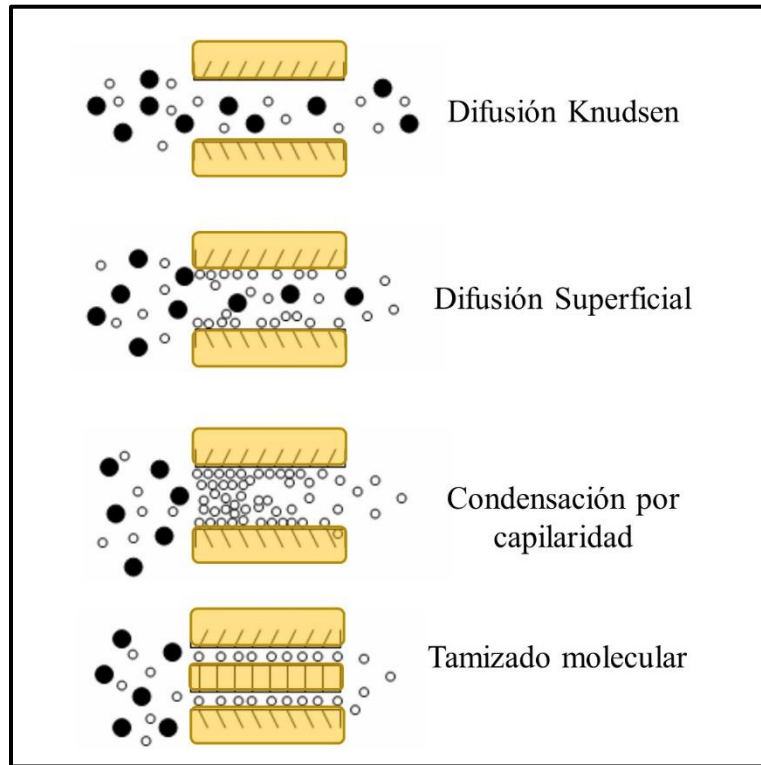


Figura 1.4 Mecanismo de transporte a través de las membranas porosas [15].

En una mezcla gas/vapor, se presenta el mecanismo de condensación por capilaridad; los poros son bloqueados por la condensación del vapor a una presión menor que la presión de saturación a cierta temperatura, lo cual impide el transporte de otros componentes gaseosos no deseados lo que a su vez aumenta la selectividad. La presión de condensación depende del tamaño y la forma del poro.

De acuerdo al mecanismo del tamiz molecular, la separación se produce cuando las moléculas más pequeñas de una mezcla de gas pasan a través de los poros de la membrana,

mientras que las moléculas más grandes no pueden pasar. Por lo anterior, la separación selectiva está en función del tamaño de las moléculas involucradas. Para tener alta eficiencia se requiere que las membranas tengan canales con tamaños muy finos.

Finalmente, la difusión solución (mecanismo mediante el cual trabajan las membranas inorgánicas densas) consiste en la disolución del gas permeado en la membrana y su posterior difusión a través de la misma debido a un gradiente de concentración. El mecanismo de difusión solución de las membranas densas se basa en tres pasos: i) la sorción del gas de alimentación hacia la membrana; ii) la difusión molecular del gas dentro de la membrana; y iii) la desorción del gas de la membrana a la región de permeado. Los gases permeados son separados debido a las diferencias de la solubilidad y velocidades a las cuales los materiales se difunden en la membrana.

## Capítulo 2.

### Estado del Arte

La madre del conocimiento es la ciencia;  
la opinión cría ignorancia.

Hipócrates

#### *2.1 Separación de CO<sub>2</sub> utilizando membranas*

Debido a que las emisiones de CO<sub>2</sub> siempre vienen acompañadas de otros gases es necesario separarlo selectivamente antes de cualquier tratamiento. Sin embargo, generalmente hay dos tipos de problemas: primero, el N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> son los principales compuestos del gas de combustión y tienen moléculas de tamaños muy similares, por lo que su separación no es fácil. El segundo problema es que el gas de combustión es producido a altas temperaturas, por lo que se tendría que desarrollar una tecnología de separación de gases a altas temperaturas [115], [151]. Esto sería conveniente ya que muchos procesos de transformación química del CO<sub>2</sub> se dan a altas temperaturas.

Una alternativa para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es su separación en las plantas de producción de energía para posteriormente emplearlo como materia prima en la síntesis de diversos químicos [121], [151], [153]. En este contexto, se ha propuesto el uso de membranas densas bifásicas que tienen la propiedad de operar a altas temperaturas y exhiben valores de selectividad de CO<sub>2</sub> mayores a 200 [154]. Si el CO<sub>2</sub> es concentrado o separado por un sistema de membranas, con propiedades de alta permeación y selectividad, está abierta

la posibilidad de además desarrollar un proceso continuo de reactor de membrana para capturar y convertir simultáneamente  $\text{CO}_2$  en algún producto de valor agregado. Por ejemplo, si la membrana puede separar  $\text{CO}_2$  a temperaturas intermedias y altas ( $700\text{-}900^\circ\text{C}$ ), es posible construir un reactor de membrana para la purificación de hidrógeno a partir del gas de síntesis y la oxidación del monóxido de carbono [151]. El gas de síntesis es un combustible gaseoso compuesto principalmente por  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , para purificar el  $\text{H}_2$  se utilizaría un catalizador para convertir  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  y posteriormente separar el  $\text{CO}_2$  del flujo de gas. Recientemente este mecanismo ha tenido gran interés para la industria y la academia debido a que se ha pensado integrar en la captura de  $\text{CO}_2$  en las plantas de energía de ciclos combinados de gasificación integrados (IGCC por sus siglas en inglés) [89], [155]–[157]. En este proceso el combustible es gasificado a altas temperaturas para producir gas de síntesis presurizado, compuesto principalmente por  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , este flujo de gas es convertido en más  $\text{H}_2$  gracias al procesos de intercambio de vapor de agua (WGS por sus siglas en inglés), con lo cual se obtendrá alta presión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ . El paso final consiste en separar ambos gases para tener un combustible rico en  $\text{H}_2$  y por otro lado capturar  $\text{CO}_2$ . La Figura 2.1 muestra un ejemplo de reactor de membrana para la purificación de  $\text{H}_2$  a partir del gas de síntesis utilizando una membrana densa bifásica cerámico-carbonatos [151].

También, se podría producir gas de síntesis a partir de la reacción del  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , para lo cual primero se separaría el  $\text{CO}_2$  del gas de combustión y después se haría reaccionar con el metano. El gas de síntesis puede ser usado posteriormente para la síntesis de combustibles limpios como  $\text{H}_2$ , metanol, etanol, diésel y otros hidrocarburos [153], [158]–[160].

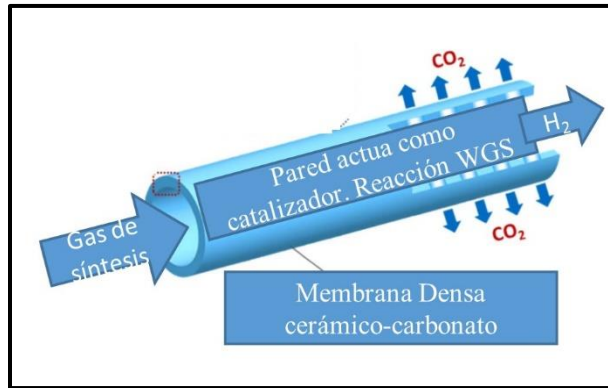


Figura 2.1. Representación esquemática de un reactor de membrana densa cerámico-carbonato para la purificación del H<sub>2</sub> a partir del gas de síntesis [151].

La tecnología de las membranas tiene el potencial para separar CO<sub>2</sub> a bajos costos y mínimo consumo energético [161]–[165]. Sin embargo, la mayoría de las membranas se han fabricado de polímeros [161]–[163], los cuales funcionan a temperaturas menores a los 200°C. Se han hecho esfuerzos para construir membranas inorgánicas porosas para separar CO<sub>2</sub>, y algunas de estas han presentado alta selectividad y permeado de CO<sub>2</sub> [166]–[168]. Desafortunadamente, a altas temperaturas la selectividad de CO<sub>2</sub> de estas membranas inorgánicas disminuye [169]–[172]. Se han reportado membranas porosas de zeolita, sílice y carbón [15], [78], [97], [173], pero como se mencionó previamente, las moléculas de nitrógeno y dióxido de carbono tienen diámetros cinéticos muy similares, 3.3 Å y 3.64 Å respectivamente, por lo que los procesos de permselectividad demandan la fabricación de membranas libres de defectos, por lo tanto la selectividad no es muy alta y además se requiere una relación grande de área:volumen.



### ***2.1.1 Membranas orgánicas***

Las membranas orgánicas poliméricas han sido empeladas ampliamente en la industria, y estas se clasifican en membranas vítreas y membranas plásticas [14], [149]. Las primeras, membranas vítreas, son rígidas y operan debajo de las temperaturas de transición vítrea. Las membranas plásticas, en contraparte, son flexibles, suaves y operan sobre las temperaturas de transición vítrea. Generalmente su comportamiento se caracteriza por aumentar la selectividad conforme la permeabilidad disminuye. Las membranas vítreas predominan en la industria debido a su alta selectividad y estabilidad mecánica. La permeación de estas membranas depende de diversas propiedades del polímero; porcentaje de volumen libre, espacio entre las cadenas, orientación, polaridad del polímero, composición, proceso térmico, grado de cristalinidad, etc. Entre mayor es la interacción entre el gas y los grupos funcionales del polímero, mayor es la solubilidad del gas en el polímero. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> es altamente soluble en los polímeros polares [15].

### ***2.1.2 Membranas inorgánicas***

En las últimas tres décadas se ha trabajado extensamente en la síntesis, caracterización, propiedades y aplicaciones de las membranas inorgánicas [100]. Entre las ventajas de estas membranas, sobre las orgánicas, están su estabilidad a altas temperaturas y resistentes a condiciones severas.

Un ejemplo son las membranas de alúmina, en las cuales se desenvuelve un mecanismo de difusión Knudsen, y generalmente estas se conforman de una estructura mesoporosa [174].

Debido a que la velocidad de difusión está controlada por el peso molecular, las membranas están limitadas para los procesos de separación. La alúmina generalmente se emplea como un soporte que le da estabilidad mecánica a membranas inorgánicas delgadas [175]. En este contexto, se han hecho estudios sobre la modificación de las interfaces para inducir la difusión superficial del CO<sub>2</sub> [176], [177].

Las zeolitas tienen una estructura porosa uniforme con un diámetro mínimo de canal entre 0.3 y 1 nm [175], [178]; sus cavidades interconectadas por los poros las hacen muy efectivas para diferentes tipos de separación de gases, así como también su polaridad y carga eléctrica que puede atraer una gran serie de moléculas [15]. La separación en estas membranas inorgánicas zeolíticas, ocurre a través de dos mecanismos; el tamiz molecular y la difusión superficial [77], [179]. El tamaño de las moléculas en relación al del poro de la zeolita y la fuerza de adsorción relativa determina la permeación de las especies de una mezcla de gases. En estos materiales, la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, lo cual disminuye el factor de separación de la membrana. El CO<sub>2</sub> es adsorbido con más fuerza debido a que tiene el momento cuadrupolar electrostático más fuerte entre las siguientes moléculas; CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> es permeado preferentemente a bajas temperaturas.

Entre otras membranas inorgánicas porosas se encuentran las membranas de carbón que funcionan como un tamiz molecular. Estas membranas pueden ser no soportadas pero son muy frágiles. Por el contrario, las membranas de carbón soportadas presentan baja permeación, debido a su espesor, comparadas con otras membranas inorgánicas [180], [181].

Las membranas de sílice son muy recientes para la aplicación en la separación de CO<sub>2</sub> debido a que presentan alta estabilidad térmica, química y estructural en ambientes oxidantes y reductores, también se han estudiado bajo el mecanismo de tamiz molecular [167], [169].

Finalmente, las membranas densas fabricadas a base de perovskitas, se han usado para separar selectivamente O<sub>2</sub> a elevadas temperatura [182]–[185], por lo que recientemente también se han considerado para separar CO<sub>2</sub> [154], [186]. Recientemente, dentro de este mismo concepto, se han propuesto las membranas densas compuestas a base de cerámico-carbonato o metal-carbonato para separar selectivamente CO<sub>2</sub> a altas temperaturas [18]–[20], [186], [187].

## ***2.2 Una nueva opción: Membranas densas cerámico-carbonato***

El concepto de una membrana bifásica densa cerámico-carbonato implica la separación de CO<sub>2</sub> por medio del transporte de iones carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) a través de la membrana compuesta de una fase sólida de cerámico que funciona como un soporte conductor de iones oxígeno y/o electrónico, y una fase de carbonato fundido que funciona como un electrolito conductor iónico [18]–[20].

El primer material cerámico conductor iónico usado para la fabricación de una membrana bifásica densa con propiedades de permeación de CO<sub>2</sub> fue la fluorita Ce<sub>0.80</sub>Sm<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub> (SDC) [187]. Posteriormente se empleó un conductor mixto de iones oxígeno y electrones, el material empleado fue la perovskita La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) [154]. Se usaron carbonatos fundidos de Li/Na/K, y la membrana con un espesor entre 0.4-3 mm mostró la

separación de CO<sub>2</sub> de una mezcla con Ar y N<sub>2</sub> a temperaturas entre 700°C y 900°C con una máxima permeación de CO<sub>2</sub> de 4.7x10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> y alta selectividad entre CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Desde entonces, se han reportado una variedad de membranas bifásicas densas (cerámico-carbonatos) [166], [188]–[192]. Por ejemplo, las membranas bifásicas densas de zirconia estabilizada con itria (YSZ)-carbonatos y ceria dopada con gadolinio (GDC)-carbonatos de espesores de entre 200-400µm han presentado valores de permeación de CO<sub>2</sub> a 800°C de 2x10<sup>-8</sup> y 3x10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, respectivamente [188]. Una membrana de 10µm de YSZ-carbonatos mostró una permeación de 7.69 x 10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> a 650 °C [190]. La membrana B<sub>1.5</sub>Y<sub>0.3</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BYS)-carbonatos modificada con γ-alúmina mostró una permeación de CO<sub>2</sub> de 1.1x10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> a 650 °C [166]. La membrana de Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-carbonatos con un espesor de 1.2 mm presentó una alta permeación de CO<sub>2</sub> de 1.35x10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> a 700°C en presencia de H<sub>2</sub> [189]. Todos estos resultados se resumen en la Tabla 2.1.

Aunque se han realizado una gran cantidad de estudios, estos solo se han enfocado en la síntesis de las membranas y las propiedades de permeación de CO<sub>2</sub> en periodos cortos [154], [189], [193]. En este sentido, aún hace falta estudiar la estabilidad de las membranas a tiempo largos y también entender el principio fundamental de los mecanismos de permeación, para de esa manera poder diseñar y elaborar membranas que aumenten la permeación de CO<sub>2</sub>. Recientemente, se realizaron estudios de estabilidad sobre las membranas de LSCF-carbonatos [192] y de La<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.65</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (LCGFA)-carbonatos [194], bajo condiciones de permeación de CO<sub>2</sub>. La primera composición mostró pobre estabilidad en la ausencia de O<sub>2</sub> y la superficie de la membrana reaccionó con el CO<sub>2</sub> produciendo capas de carbonatos en la superficie, lo cual limitó la reacción de CO<sub>2</sub> con la red de oxígenos. La

segunda membrana (LCGFA-carbonatos) mostró buena estabilidad química pero la limitada conductividad iónica del cerámico resultó en la baja permeación de CO<sub>2</sub> comparado con otros materiales previamente estudiados. Otras variables que de igual manera han sido estudiadas, pero que aún presentan resultados inconsistentes con los modelos teóricos propuestos, son el efecto de las presiones parciales y la presión total de CO<sub>2</sub> en las pruebas de permeación [195]. En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de los materiales cerámicos que se han empleado para sintetizar membranas cerámicas densas bifásicas, así como algunos de sus propiedades de permeación.

Algunos de los estudios realizados acerca de las membranas bifásicas basadas en el óxido de cerio muestran resultados prometedores. Se han hecho estudios de la membrana Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (CSO)-carbonatos. Esta membrana presentó buena estabilidad en diferentes atmósferas, manteniendo altos valores de permeación de CO<sub>2</sub> y se ha observado que presenta alta selectividad y estabilidad en la permeación de CO<sub>2</sub> en una mezcla CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [195]. La estructura tipo fluorita CSO ya había sido estudiada como electrólito para las celdas de combustible [201], y además, se había observado que presentaba alta permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas en la presencia de carbonatos fundidos [187]. También se ha estudiado el sistema ceria dopada con gadolinio (CGO)-carbonatos [202]–[204] y se han observado excelentes propiedades de permeación de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 2.1.** Diferentes reportes relacionados con la fabricación de membranas a base de cerámicos y carbonatos para separar selectivamente CO<sub>2</sub>.

<b>Cerámico</b>	<b>Carbonato</b>	<b>Espesor mm</b>	<b>Factor de separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	<b>Permeación mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup></b>	<b>σ S/cm</b>	<b>Temp °C</b>	<b>Ref</b>
<i>Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub></i>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	gruesa	4.9 CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1 x10 <sup>-8</sup>	---	600	[196]
<i>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></i>	K <sub>2</sub> - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	delgada	5.5	2x10 <sup>-8</sup>	---	525	[197]
<i>La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub></i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.35-1.5	225 CO <sub>2</sub> /Ar	4.77 x 10 <sup>-8</sup>	0.1 900° C	900	[154]
<i>8 mol % YSZ</i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.2-0.4	>2	2x10 <sup>-8</sup>	0.1 1000 °C [198]	800	[188]
<i>10 mol % GDC</i>	Na <sub>2</sub> -LiCO <sub>3</sub>	0.2-0.4	>2	3x10 <sup>-8</sup>	0.046 700° C [199]	800	[188]
<i>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>CSO</i>	Na <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.2	155-255	13.5x10 <sup>-8</sup>	0.122 700° C [200]	700	[189]
<i>Bi<sub>1.5</sub>Y<sub>0.3</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.05	2	1.1x10 <sup>-8</sup>	-	650	[166]
<i>8 mol % YSZ</i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.01	---	7.8x10 <sup>-8</sup>	0.1 1000 °C [198]	650	[190]
<i>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub></i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	delgada	---	2.5 x 10 <sup>-7</sup>	0.122 700° C [200]	---	[191]
<i>La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub></i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.2	---	6x10 <sup>-8</sup>	0.1 900° C	900	[193]
<i>La<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.65</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub></i>	Li-Na-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.75	---	0.6x10 <sup>-8</sup>	0.03 900° C	900	[194]

En general, la viabilidad del uso de los óxidos de cerio dopados en la fabricación de membranas bifásicas (cerámico-carbonato) se debe a su excelente estabilidad y

conductividad iónica. En este sentido, se cuenta con información valiosa sobre estos materiales debido a que también han sido estudiados como electrólitos en las celdas de combustible [205]–[209]. Este es el mismo caso del sistema YSZ, que ha sido empleado como electrólito en las celdas de combustible y ahora se aprovechan sus propiedades para hacer pruebas de permeación de CO<sub>2</sub> en las membranas bifásicas [210], aunque se ha observado cierta inestabilidad química debido a la formación de zirconatos de litio en presencia de carbonatos de litio [188].

Una manera de favorecer la conducción de oxígeno, ya sea disociado o ionizado, así como también, controlar la microestructura de la membrana, es a través de dopajes y codopajes. Para el caso de la ceria codopada se han hecho estudios para determinar los codopantes óptimos para mejorar la conductividad [211], [212]. Por ejemplo, el caso del sistema Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>R<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> (R = Mg, Ga, Ca, Sr, and Ba), en donde se determinó que bajo ciertos codopantes y concentraciones se mejoró la conductividad [212]. Una de las posibles razones del incremento de la conductividad en los sistemas de ceria codopada con gadolinio y samario es que estos tienen una entalpía de baja asociación de vacancias de oxígeno e iones dopantes [213]. Se han realizado más estudios de ceria codopada [214]–[216] y estos han llevado a proponer que la mejora de la conductividad es por el aumento de las vacancias de oxígeno y su migración [217].

Una alternativa para mejorar la estabilidad de la membrana bifásica densa consiste en sintetizar compositos cuyas fases presenten alta conductividad iónica y/o electrónica, como el caso del composito Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>–Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>. La fase

$(\text{Sm}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4})(\text{Al}_{0.3}, \text{Fe}_{0.7})\text{O}_3$  provee una mayor estabilidad térmica. Este compuesto se ha empleado en membranas densas para separación de oxígeno y ha presentado buena estabilidad en  $\text{CO}_2$  [218].

También se han estudiado membranas bifásicas densas compuestas de materiales conductores mixtos como la perovskita  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$  [219]. Las pruebas de permeación fueron realizadas bajo la mezcla  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  y fueron favorables a la permeación de oxígeno en presencia de  $\text{CO}_2$ . Estos resultados son un excelente antecedente que sugiere el potencial de estos materiales para su posible aplicación en la fabricación de membranas bifásicas cerámico-carbonato.

En resumen, las membranas bifásicas densas (cerámico-carbonatos) son una excelente alternativa para la separación de gases a temperaturas elevadas. Esto se debe a sus excelentes propiedades de estabilidad térmica, las cuales son superiores a las que presentan otro tipo de materiales como los metales y polímeros. Además, el proceso de transporte de las especies ionizadas o disociadas a través de la estructura cristalina de los materiales con que están fabricadas hace que presenten propiedades de selectividad muy superiores. Sin embargo, existen aún algunas limitantes para su uso a gran escala en procesos de separación de gases a altas temperaturas. Dichas limitantes se relacionan, principalmente, con ciertos aspectos de estabilidad térmica y química después de largos periodos de pruebas, así como flujos de permeación relativamente bajos. Lo anterior, se puede resolver mediante el correcto diseño y síntesis de materiales siguiendo rutas de síntesis avanzadas y el subsecuente procesamiento y fabricación de membranas densas y libres de defectos.



### 2.2.1 Mecanismo de separación

En una membrana bifásica densa cerámico-carbonatos, los iones carbonato que son formados por reacciones de superficie electroquímicas son transportados a través de la fase de carbonatos fundidos desde la región de alimentación de gas hasta la región de permeado de la membrana. En esta última región se presenta una reacción inversa para liberar el CO<sub>2</sub>. La fase cerámica transporta iones oxígeno (O<sup>2-</sup>) los cuales reaccionan con el CO<sub>2</sub> en la superficie de la membrana del lado de alimentación para formar iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, tal como se muestra en la Ecuación 2.1 [19], [20].



El gradiente de presión parcial de CO<sub>2</sub> entre los lados opuestos de la membrana (P'<sub>CO2</sub> > P''<sub>CO2</sub>) funciona como la fuerza motriz para la difusión de las especies durante el proceso de separación. Basado en este mecanismo de transporte, estas membranas tienen un alto potencial para superar la limitación de la baja selectividad a altas temperaturas que presentan las membranas porosas [166]. La Figura 2.2 muestra la representación esquemática del mecanismo de separación de CO<sub>2</sub> para el caso particular antes mencionado.

En la Figura 2.2 se observa que estas membranas se basan en el transporte simultáneo de vacancias de oxígeno (V<sub>O</sub><sup>••</sup>) e iones carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> formados a través de la reacción mostrada en la Ecuación 2.1. Los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> son transportados a través de los carbonatos fundidos, debido a un gradiente de concentración de CO<sub>2</sub> y las vacancias (V<sub>O</sub><sup>••</sup>) de oxígeno se mueven en el cerámico conductor hacia el lado de permeación. En la superficie de la membrana, del lado de permeación, los iones carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> interaccionaran con las vacancias para

producir nuevamente  $\text{CO}_2$  e iones oxígeno, el  $\text{CO}_2$  se propaga hacia la región de permeado y los iones oxígeno ocupan las vacancias del cerámico para difundirse nuevamente hacia la superficie del lado de alimentación de la membrana [19], [20], [154], [220].

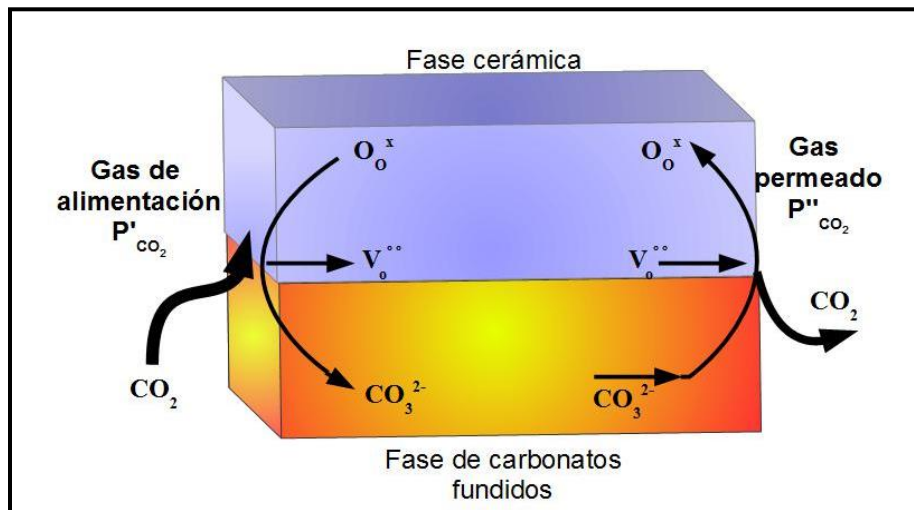


Figura 2.2. Representación esquemática del mecanismo de separación de  $\text{CO}_2$  de una membrana densa bifásica (cerámico-carbonatos fundidos) [220]. El gradiente de concentración es tal que  $P'_{\text{CO}_2} > P''_{\text{CO}_2}$ .

Rui y colaboradores [20] propusieron un mecanismo y modelo teórico para describir la permeación de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas a través de una membrana bifásica densa compuesta por una fase cerámica conductora mixta (electrones e iones). En este caso, y sin la presencia de oxígeno en el gas de alimentación, el mecanismo de permeación es el mismo que se mencionó anteriormente. Sin embargo, cuando el gas de alimentación contiene oxígeno, este reacciona con las vacancias y electrones del conductor mixto para formar iones oxígeno (Ecuación 2.2) que posteriormente reaccionan con el  $\text{CO}_2$  y forman iones carbonato (Ecuación 2.3), la reacción total en estado estacionario esta expresada en la Ecuación 2.4.

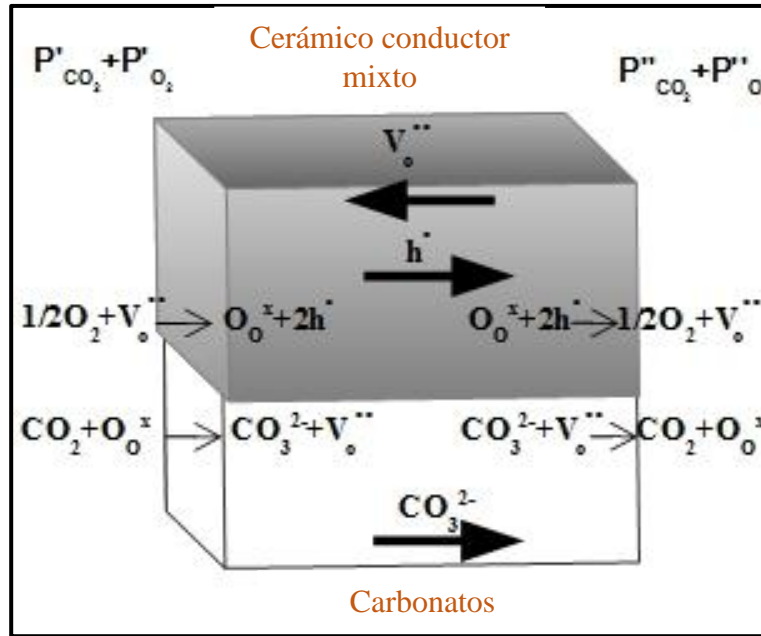


Figura 2.3 Representación esquemática de la separación de CO<sub>2</sub> en una membrana densa basada en un conductor mixto, en presencia de oxígeno [20]

La Figura 2.3 muestra la representación esquemática del proceso de separación de CO<sub>2</sub> a través de una membrana basada en un conductor mixto. Este es un mecanismo asistido que mejora la permeación del cerámico conductor iónico, pero también implica la permeación del oxígeno debido a un gradiente de presiones parciales de oxígeno.



Anteriormente a las membranas cerámico-carbonatos se implementaron las membranas metálicas-carbonatos [186] para separar CO<sub>2</sub>, siempre y cuando estuviera presente el oxígeno en el gas de alimentación. Las temperaturas de operación son otra limitante pues la membrana se torna inestable a temperaturas intermedias debido a la reacción entre la fase metálica, el

carbonato y el oxígeno. Para tratar de resolver este problema se desarrollaron las membranas bifásicas densas de cerámico-carbonato. De esta manera, se prescinde del  $O_2$  en el gas de alimentación. La presencia de oxígeno en las membranas a base de conductores electrónicos se debe a que la formación de iones carbonatos depende de la formación de iones oxígeno, que se da entre la interacción del oxígeno y los electrones del metal y su posterior reacción con el  $CO_2$  (Ecuación 2.5). En el otro lado de la membrana, se observaría la permeación de  $CO_2$  y  $O_2$  mientras los electrones regresarían al metal para completar el ciclo del mecanismo de separación (Figura 2.4)

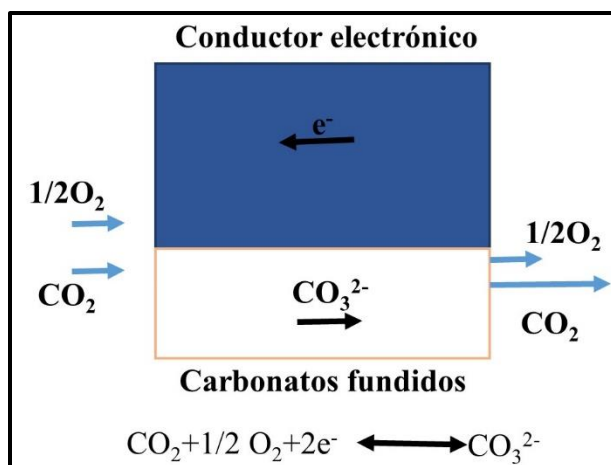


Figura 2.4 Representación esquemática de la separación de  $CO_2$  en una membrana densa basada en un conductor electrónico, en presencia de oxígeno [186]

### 2.2.2 Estatus actual, perspectivas y aplicaciones

Para capturar el  $CO_2$  de las plantas de energía, de una manera económicamente viable, es conveniente separarlo sin enfriar el gas de combustión a menos de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto se debe a que el  $CO_2$  caliente se puede usar como materia prima para sintetizar otros químicos. Por

ejemplo, la reacción de reformado de metano (Ecuación 1.4) que se lleva a cabo entre 600 y 1000°C [134]. Para este caso se emplearía un reactor de membranas con un sistema catalítico en el lado de permeación para producir H<sub>2</sub>. Para el caso de la precombustión, los combustibles fósiles son reformados para producir gas de síntesis que posteriormente se puede enriquecer de hidrogeno por medio de la reacción de desplazamiento de vapor de agua, al mismo tiempo se produciría una cantidad alta de CO<sub>2</sub> el cual puede ser separado con las membranas bifásicas densas debido a que son resistentes a flujos altos y altas temperaturas [151], tal como se mencionó en la Sección 2.2. También, en la reacción de desplazamiento de vapor de agua usada después de la oxidación parcial de metano para producir H<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub> está disponible a alta temperatura listo para ser separado y obtener una fuente limpia de H<sub>2</sub>. Actualmente, se han estudiado reactores de membrana bifásicas densas cerámico-carbonatos en forma tubular para separar CO<sub>2</sub> de una mezcla de gases y posteriormente dentro del tubo realizar reacciones catalíticas de conversión del CO<sub>2</sub> [151], [191]. Recientemente Exxon-Mobil propuso emplear una tecnología de celdas de combustibles de carbonatos para capturar y almacenar CO<sub>2</sub>, y al mismo tiempo incrementar la producción de energía [221].

La Tabla 2.2 muestra resumidamente las potenciales aplicaciones industriales de las diferentes membranas expuestas en el presente capítulo.

**Tabla 2.2.** Aplicaciones de diferentes tipos de membranas en diferentes procesos industriales para la separación de CO<sub>2</sub>.

<i>Proceso Industrial</i>	<b>Rango de temperaturas (°C)</b>	<b>Volumen de producción de CO<sub>2</sub></b>	<b>Tipo de membrana</b>	<b>Mezcla de gases</b>	<b>Ref</b>
<i>Procesamiento de gas natural</i>	24-50	10% volumen	Tamiz molecular de carbono Membranas de fibra hueca (hollow fiber membrane)	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	[239]
<i>Plantas de producción de energía por quema de carbón después de filtrar SO<sub>2</sub> (postcombustión)</i>	40-200	10-16% peso	Membranas poliméricas: Politetrafluoroetileno (PTFE) Polipropileno  Membranas inorgánicas: Zeolitas, Sílice	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	[88], [15]
<i>Procesos IGCC (precombustión)</i>	400-1500	Principalmente CO <sub>2</sub> , CO y H <sub>2</sub>	Membranas densas cerámico-carbonatos	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	[151]
<i>Procesos de producción energética por oxycombustion</i>	800-900	90-95% peso	Membranas densas	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	[92], [94]
<i>Plantas de producción de cemento (postcombustion)</i>	500-1000	21.3% volumen	Membranas densas e inorganicas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	[10]

### 2.3 Hipótesis

Con base en todo lo anterior, las membranas bifásicas densas compuestas de cerámicos con altas conductividades iónicas o mixtas y estables en CO<sub>2</sub> favorecerán la separación selectiva y captura de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, en procesos de poscombustión o precombustión. La

microestructura de la membrana definida por la tortuosidad, la fracción sólida y la morfología de los canales de carbonatos y la fase cerámica afectarán la eficiencia de la membrana durante las pruebas de permeación a altas temperaturas. Dichos parámetros microestructurales deberán optimizarse para mejorar los flujos de permeación, de la misma manera que las propiedades intrínsecas del material asociadas a la movilidad de vacancias por el efecto de los dopantes. Por otro lado, el uso de bajas presiones parciales de oxígeno en el gas de alimentación podría permitir la adición de mecanismos asistidos de permeación cuando el cerámico también tiene movilidad de electrones. Finalmente, la superficie de la membrana puede ser modificada para incrementar las reacciones superficiales que son un factor limitante en la transformación del  $\text{CO}_2$  a iones carbonatos. De esta manera, la adición de portadores de carga electrónica, como las partículas metálicas, podría favorecer el mecanismo de separación de  $\text{CO}_2$  cuando el gas de alimentación contiene una pequeña concentración de oxígeno.

## ***2.4 Objetivos***

### **Objetivo General**

Sintetizar membranas cerámicas bifásicas densas para la separación selectiva de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas entre 700 y 900 °C, así como mejorar los valores de permeación de  $\text{CO}_2$  mediante la modificación superficial y microestructural de las membranas.

## Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar los siguientes materiales cerámicos: las fluoritas  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , el compuesto  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}-(\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})\text{O}_{3-\delta}$  y la perovskita  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .
- Efectuar las pruebas de estabilidad térmica y química de los materiales cerámicos propuestos para determinar las composiciones más adecuadas para la preparación de las membranas bifásicas densas.
- Diseñar el sistema experimental para las pruebas de permeación a altas temperaturas para membranas en forma de disco.
- Fabricar membranas densas por medio de la infiltración directa de carbonatos fundidos, modificarlas superficialmente y caracterizarlas microestructuralmente.
- Realizar las pruebas de permeación de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas utilizando diferentes mezclas de gases de alimentación.
- Correlacionar los modelos de permeación con las modificaciones microestructurales y estructurales de las membranas para comprender el principio básico de los mecanismos de permeación de  $\text{CO}_2$  y proponer nuevos modelos de permeación en este tipo de membranas.



## Capítulo 3.

### Metodología Experimental

No observamos la naturaleza en sí misma, sino la naturaleza tal como se expone a nuestro método de indagación.

Werner Karl Heisenberg

El presente proyecto de investigación se desarrolló en dos etapas experimentales las cuales se esquematizan en la Figura 3.1. Durante la primera etapa se sintetizaron y caracterizaron cuatro diferentes materiales cerámicos, se hicieron soportes porosos en forma de disco, se estudió su estabilidad química y térmica, y finalmente se analizó su porosidad abierta. En la segunda etapa se fabricaron las membranas densas, los soportes cerámicos estables se infiltraron con carbonatos fundidos y se realizaron las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub>.

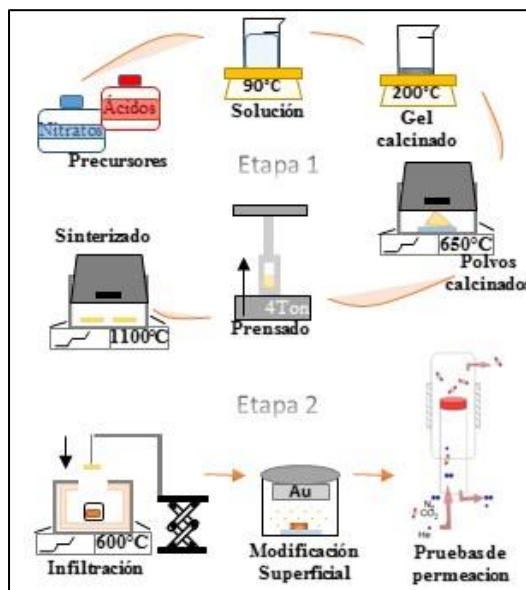


Figura 3.1. Representación esquemática de la metodología seguida durante el trabajo experimental.

Los experimentos de permeación se realizaron a altas temperaturas y se utilizó la mezcla de gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$ . Finalmente, las membranas se modificaron superficialmente con partículas de oro y paladio; y en estos casos para las pruebas de permeación se utilizó la mezcla de gases de alimentación  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}/\text{N}_2$ . Además, se correlacionaron los resultados experimentales con un modelo de permeación en el cual la conducción total y la microestructura de los carbonatos y el cerámico influyeron considerablemente.

### ***3.1 Síntesis de los materiales cerámicos***

Los polvos cerámicos se sintetizaron por el método de EDTA-citrato precursor. Este método es una reacción modificada tipo Pechini, el cual es un método de complejos polimerizados para sintetizar una gran variedad de óxidos [222], [223]. Los iones metálicos en una solución son quelados para formar complejos metálicos. Posteriormente, los quelatos experimentan una poliesterificación cuando se calientan para formar un polímero que tiene iones metálicos uniformemente distribuidos, de tal modo que los polvos resultantes tienen tamaño de partículas nanométrico y una excelente composición homogénea a nivel atómico. Este método permite controlar los procesos de sinterización y la microestructura de los cerámicos.

#### ***3.1.1 Síntesis de la ceria dopada con samario y codopada con estroncio***

Para sintetizar 114.83mmol (20gr) de polvos de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSO) se vertieron 92.79mmol de nitrato de cerio hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99.0 %, Sigma-Aldrich), 22.99mmol de nitrato de samario hexahidratado ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99.9 %, Sigma-Aldrich) y 114.85mmol de ácido cítrico anhidro ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  99.98 %, Sigma-Aldrich) en 0.4Lts de agua

desionizada, se agitó con un agitador magnético hasta que se obtuvo una solución transparente. Por otro lado, se preparó una solución de ácido etilen-diamino-tetra-acético (EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$  98.5 %, Sigma-Aldrich), primero se vertieron 116.58mmol de EDTA en 0.3Lts de agua desionizada y posteriormente se agregaron 68ml de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ , 28.0-30.0 %, Baker A.C.S. Reagent) para disolver el ácido. Finalmente la solución de EDTA se vertió lentamente en la solución de los nitratos y ácido cítrico, además se agregaron alrededor de 10ml de  $NH_4OH$  para ajustar el pH entre 6 y 7. La solución final se agitó y calentó a  $80^{\circ}C$ , en una parrilla convencional de calentamiento, hasta que la mayor parte del agua se evaporó o hasta que se observó una consistencia viscosa. Después del proceso de evaporación se produjo un gel, éste fue inmediatamente calentado durante 2-3 horas a  $200^{\circ}C$ , en la misma parrilla de calentamiento, con el fin de obtener una fase sólida. Posteriormente, se observaron polvos negros incandescentes que gradualmente dejaron de destellar conforme se combustionaba el material orgánico y se permitía la circulación del aire por medio de la agitación con una varilla de vidrio. Finalmente, se obtuvieron como resultado polvos amarillos que se calcinaron a  $650^{\circ}C$  durante 10 horas con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ .

El procedimiento de síntesis de los polvos de  $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Sr_{0.05}O_{2-\delta}$  (CSSO) fue el mismo que se mencionó anteriormente, excepto que la cantidad molar del producto fue de 116.9mmol. En este caso se vertieron en 0.4Lts de agua desionizada, 94.46mmol de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 17.55mmol de  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 5.90mmol de nitrato de estroncio ( $Sr(NO_3)_2$  99.0 %, Meyer) y 116.92mmol de  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ . La solución de EDTA fue preparada con 118.70mmol de ácido en 0.3Lts de agua desionizada y 68ml de  $NH_4OH$ . En ambos casos el número de

réplicas de síntesis fueron entre 6 y 8. Desde este punto en adelante todas las cantidades molares de los reactivos precursores consideran el grado de pureza de los mismos y solamente la primera vez que se mencione un reactivo precursor se indicara su pureza y marca.

### **3.1.2 Síntesis del compuesto $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}-(Sm_{0.6}Sr_{0.4})(Al_{0.3}Fe_{0.7})O_3$**

Se obtuvieron 20gr del compuesto  $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\epsilon}$  (CSO-SSAF), con una relación de 75 y 25 % peso respectivamente, o bien, 86.38 y 22.68mmol respectivamente. El compuesto se sintetizó por medio de dos métodos: en un solo paso y por molienda de alta energía de las componentes del compuesto. En ambos casos primero se vertieron 74.16mmol de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 12.97mmol de  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y 129.60mmol de  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  en 0.25Lts de agua desionizada, para formar la solución de CSO. Posteriormente, en otro vaso de precipitado se vertieron 13.62mmol de  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 9.6mmol de  $Sr(NO_3)_2$ , 6.43mmol de nitrato de aluminio nonahidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 98 %, Sigma-Aldrich), 16.2mmol de nitrato férrico nonahidratado ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  al 98 %, Meyer) y 68.05mmol de  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  en 0.15Lts de agua desionizada, para formar la solución de SSAF. Para el método de un solo paso ambas soluciones se mezclaron y se agregó lentamente una solución de EDTA preparada con 131.74mmol de ácido en 0.3Lts de agua desionizada y 76ml de  $NH_4OH$ . El pH de la solución final se ajustó entre 6 y 7 agregando alrededor de 10ml de  $NH_4OH$ . Se agitó y calentó a 80°C, y se siguió el procedimiento para la síntesis de CSO y CSSO, adicionalmente, después de calcinar a 650 °C por 10 horas el producto se calcino a 900 °C durante 10 horas.

Para el método de síntesis por molienda de alta energía se sintetizaron los polvos por separado. La solución de CSO se complementó con una solución de EDTA preparada con 86.38mmol de ácido en 0.2Lts de agua desionizada y 50ml de NH<sub>4</sub>OH, además se agregaron alrededor de 7ml de NH<sub>4</sub>OH para ajustar el pH entre 6 y 7. Por otro lado, se agregó a la solución de SSAF una solución de EDTA previamente preparada con 45.36mmol de ácido en 0.1Lts de agua desionizada y 26ml de NH<sub>4</sub>OH, adicionalmente se vertieron alrededor de 5ml de NH<sub>4</sub>OH para ajustar el pH entre 6 y 7. Ambas soluciones se agitaron y calentaron a 80°C por separado, y se siguió el procedimiento para la síntesis de CSO y CSSO, excepto que el producto de la solución de SSAF se calcinó a 900 °C durante 10 horas. Los productos obtenidos a partir de las dos soluciones se mezclaron utilizando un molino de bolas (de agitación) de alta energía (SpectroMill II) durante 20 minutos, se empleó una relación en peso de bolas de zirconia a polvos de cerámico 5:1 . El número de réplicas del composito en un solo paso fue de 6 a 7 veces, y las fases por separado se replicaron 2 veces.

### ***3.1.3 Síntesis del compuesto $Sr(Co_{0.8},Fe_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$***

Se sintetizaron 26mmol (5gr) de la perovskita  $Sr(Co_{0.8},Fe_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$  (SCFT) utilizando el método citrato-gel. Se mezclaron 26.25mmol de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 16.98mmol de nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 98.0 %, Meyer), 4.25mmol de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 5.36mmol de tetraisopropóxido de titanio (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, 97 %, Sigma-Aldrich) en 300ml de etilenglicol. Se empleó etilenglicol como disolvente para evitar que el precursor de titanio formara aglomerados de óxidos metálicos después de la hidrólisis. Posteriormente, se agregaron 31.2mmol de ácido cítrico anhidro. La solución resultante se agitó y calentó a 85 °C hasta que se evaporó el disolvente. El gel formado se calcinó en la parrilla convencional de calentamiento a 200 °C

por 3 horas y posteriormente a 1100 °C durante 10 horas en una mufla de alta temperatura. Se replicó dos veces este producto.

### ***3.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales***

Todos los cerámicos resultantes fueron caracterizados estructuralmente con la técnica de difracción de rayos X de polvos. Se empleó un difractómetro D8 Advance de Bruker con ánodo de cobre, detector lineal de estado sólido (Lynxeye), absorbente de níquel para la radiación  $K_{\beta}$  y con configuración Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Las fases cristalinas fueron identificadas usando la base de datos del Comité Conjunto para el Análisis Químico por Métodos de Difracción de Polvos (JCPDS por su nombre en inglés). Además, se utilizó el software BGMN [224] y la interfaz gráfica Profex [225] para el refinamiento de estructuras cristalina por el método de Rietveld, mediante el cual se cuantificaron los parámetros estructurales de las fases cristalinas identificadas. Los picos de difracción fueron modelados empleando una función Lorentziana para determinar el tamaño promedio de cristal anisotrópico, empleando la ecuación de Debye-Scherrer y armónicos esféricos simetrizados para modelar el ancho de los picos de difracción en función de los índices de reflexión de Miller [226].

La microestructura de los cerámicos fue analizada por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio JEOL JMS-7600F de emisión de campo. Además, se realizó un estudio de descomposición en  $N_2$  y estabilidad en  $CO_2$  empleando una termobalanza TA Instruments Q500HR en un intervalo de temperaturas de 30 a 900 °C con

una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Adicionalmente, debido a las propiedades catalíticas de los cerámicos a base de ceria, se estudió la propiedad catalítica del cerámico CSSO y del sistema CSSO-CaO. En el Apéndice A se presenta este estudio con el fin de desarrollar un reactor de membrana capaz de oxidar CO para formar CO<sub>2</sub>, y finalmente capturarlo.

### ***3.3 Fabricación de los soportes porosos***

Para fabricar los soportes en forma de disco, inicialmente, se mezclaron en un mortero 4 gr de polvo cerámico con 0.1 ml de una solución de alcohol polivinílico (PVA por sus siglas en inglés) como agente aglutinante. Para preparar el agente aglutinante, en una solución de 95 ml de agua desionizada y 5 ml de ácido nítrico se vertieron 3 gr de PVA, se agitó y calentó a 80°C durante 1 hora. Posteriormente, la mezcla se colocó dentro de un dado de acero inoxidable para prensado (la superficie fue cubierta con glicerina para facilitar la extracción del disco y evitar su fractura superficial). Se utilizó una prensa hidráulica uniaxial (Carver 60) para ejercer una presión de 6 toneladas durante 4 minutos. Los discos obtenidos fueron sinterizados en aire durante 20 horas a temperaturas de 900, 950, 1000, 1050 y 1100 °C, para todos los casos se empleó una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Los soportes finales tenían un diámetro y espesor de 23mm y 1.3 mm, respectivamente. Para determinar las temperaturas de sinterización, se realizó un análisis mecánico térmico sobre una barra de 3.0 x 4.5 x 1.4 mm hecha de polvos sinterizados a 650 °C. La prueba se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas de 30 a 1200 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Para este estudio se empleó un equipo TMA marca Setaram SET-Sys-evolution.

### 3.4 Pruebas de estabilidad térmica y química de los soportes

Las pruebas de estabilidad térmica y química en CO<sub>2</sub> se realizaron con los soportes cerámicos, los cuales se colocaron dentro de un horno tubular en una atmósfera de 100 % de CO<sub>2</sub> a 900 °C durante 20 horas. La Figura 3.2 muestra la configuración experimental de la prueba de estabilidad. Los productos obtenidos se analizaron por medio de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (FTIR), esta última se realizó utilizando un equipo Alpha Platinum marca Bruker conectado a un diamante de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés).

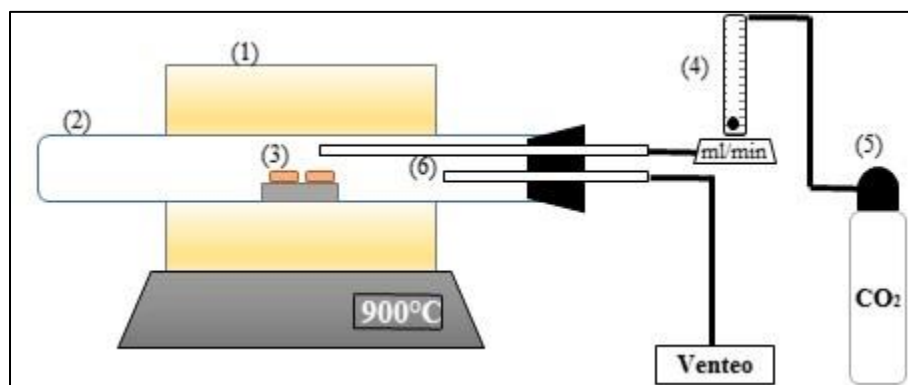


Figura 3.2. Diseño de la prueba de estabilidad de las membranas cerámicas en una atmósfera de CO<sub>2</sub>. (1) Horno tubular de alta temperatura, (2) tubo de alúmina, (3) soportes cerámicos, (4) regulador de flujo, (5) gas de alimentación, (6) tubos de alúmina delgados.

### 3.5 Caracterización microestructural de los soportes

Otro aspecto fundamental para el funcionamiento de la membrana es la porosidad de los soportes, por lo que fue importante determinar el tamaño promedio de poro y la tortuosidad debido a que fueron infiltrados con carbonatos fundidos. Como se describió en la sección



2.2, es indispensable la interconectividad de los poros debido a que los carbonatos fundidos se infiltrarán a través de ellos; de esta manera los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  se podrán difundir fácilmente desde el área de alimentación hasta la de permeación de la membrana, para que finalmente se permeé el  $\text{CO}_2$ . Además, el tamaño de los poros debe controlarse para evitar el escurrimiento de los carbonatos fundidos.

La porosidad abierta de los soportes cerámicos se calculó empleando el método de Arquímedes con nitrógeno líquido. Se diseñó un sistema de medición de masas suspendidas tal como se muestra en el esquema de la Figura 3.3. Las mediciones se repitieron cinco veces por soporte para disminuir la incertidumbre en el cálculo de la porosidad. Primero, se midió la masa suspendida del soporte seco. Posteriormente, se sumergió lentamente el soporte dentro del nitrógeno líquido y después de un periodo estacionario (1-2 minutos de lo contrario la condensación del agua y posteriormente la formación de escarcha en el alambre que suspende el soporte afectara la medición) se midió la masa sumergida. Finalmente, se extrajo el soporte súbitamente y se registraron las masas cada 5 segundos hasta que pasaron 20 segundos en total. Los datos del último paso se utilizaron para hacer una regresión lineal (tiempo después de la extracción versus masa del soporte extraído) y calcular la masa (W) del soporte al tiempo cero. Los valores de masa seca, sumergida y al tiempo cero de extracción se utilizaron en la Ecuación 3.1 para calcular la porosidad de los soportes [227].

$$\varepsilon = \frac{W - D}{W - S} * 100 \quad (3.1)$$

En donde,

$\varepsilon$  es la porosidad,

W es la masa al tiempo  $t = 0$  después de extraer la muestra del nitrógeno líquido,

D es la masa del soporte seco y

S es la masa sumergida.

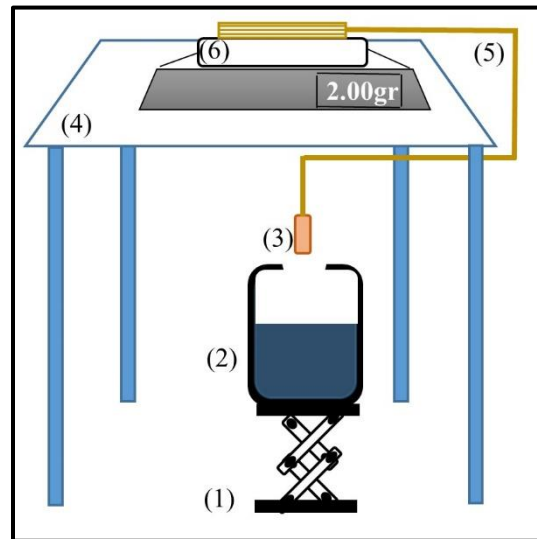


Figura 3.3. Diseño experimental para la prueba de Arquímedes. (1) Elevador manual, (2) Dewar con nitrógeno líquido, (3) Disco cerámico, (4) mesa de trabajo, (5) soporte de varilla delgada, (6) báscula.

El tamaño promedio de poro y el cociente porosidad ( $\epsilon$ ) entre tortuosidad ( $\tau$ ),  $(\epsilon/\tau)_p$ , se calcularon por medio de la permeación de He a través de un medio cerámico macroporoso descrita por la Ecuación 3.2, la cual considera el flujo viscoso y Knudsen [193], [228].

$$F = \alpha + \beta P_{ave} \quad (3.2)$$

En donde:

F es la permeación de He,

$P_{ave}$  es la presión promedio a través de la membrana, y la intersección y pendiente están dadas por

$$\alpha = 1.06 \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_p \cdot \frac{r_p}{L\sqrt{RTM_w}} \quad (3.3)$$

$$\beta = 0.125 \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_p \cdot \frac{r_p^2}{L\mu RT} \quad (3.4)$$

En donde:

L (m) es el espesor de la membrana,

R (J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) es la constante de gases,

T (K) es la temperatura,

μ (kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) es la viscosidad del gas permeado, y

M<sub>w</sub> es el peso molecular del gas permeado.

Utilizando las ecuaciones 3.3 y 3.4 se puede calcular el diámetro promedio de poro  $d_p = 2r_p$  y  $(\varepsilon/\tau)_p$ .

$$d_p = 2 \left[ 8.47 \mu \left( \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \right] \frac{\beta}{\alpha} \quad (3.5)$$

$$\left( \frac{\varepsilon}{\tau} \right)_p = \frac{\alpha^2 LM}{8.988 \beta \mu} \quad (3.6)$$

Para graficar las curvas de permeación de He versus presión intermembranal promedio, se realizó la prueba de permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario tal como se muestra en el esquema de la Figura 3.4. El procedimiento del experimento de permeación de He en modo estacionario se describe a continuación. Se colocó el soporte dentro de la celda de acero inoxidable. Se ajustó la presión y flujo de helio de alimentación a 20 psi y 100 mL/min, respectivamente. Se realizaron las pruebas de fuga de gas. Se abrió totalmente la válvula fina, después de una hora de tiempo de espera se tomaron las lecturas de las presiones del lado de alimentación e intermembranal y del flujo del gas permeado utilizando un medidor de flujo de burbuja. Gradualmente se cerró parcialmente la válvula fina, después de una hora de espera se registraron las lecturas de las presiones y flujo de helio permeado; este paso se repitió hasta que la válvula quedó completamente cerrada.

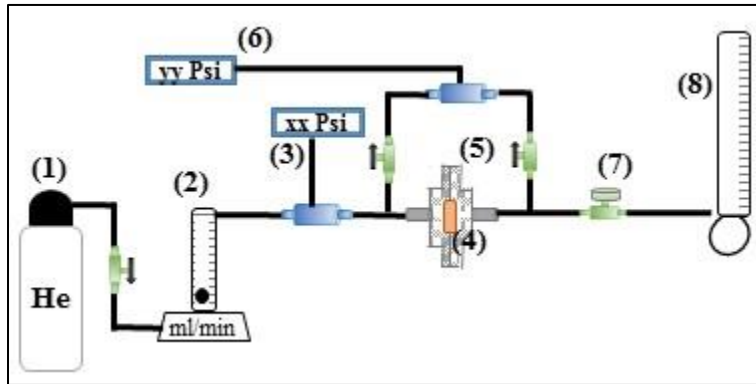


Figura 3.4. Diseño experimental para la prueba de permeación de He a temperatura ambiente en el modo estacionario. (1) Cilindro de He, (2) controlador de flujo, (3) medidor de presión en el lado de alimentación, (4) soporte poroso, (5) celda de acero inoxidable, (6) medidor de presión intermembranal, (7) válvula fina y (8) medidor de flujo de salida.

Adicionalmente, se calculó el tamaño promedio de los mesoporos de los soportes utilizando la técnica de termoporometría por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su nombre en inglés) en un equipo DSC 2910 de la marca TA Instruments. Para preparar las muestras, se tomó una sección de los soportes, esta fue sumergida en un recipiente de agua agitado por ultrasonido durante una hora. Posteriormente, las muestras permanecieron sumergidas por 24 horas. Finalmente se extrajeron para analizarlas con la técnica DSC. Primero se enfriaron las muestras desde 20 hasta  $-10^{\circ}\text{C}$ , después se calentaron empleando una rampa de  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se midieron los anchos de los picos de transición para calcular el tamaño promedio de poro mediante la Ecuación 3.7 [229].

$$r'_p(\text{nm}) = -\frac{32.33}{\Delta T} + 0.68 \quad (3.7)$$

En donde  $\Delta T$ , en kelvin, es el gradiente de temperatura de los picos de transición del estado sólido a líquido del agua.

Por otro lado, se realizaron las pruebas de conductividad eléctrica por medio del método de 4-puntas, para lo cual se empleó un multímetro Keithley modelo 2700 integrado con un módulo para la función de 4-puntas.

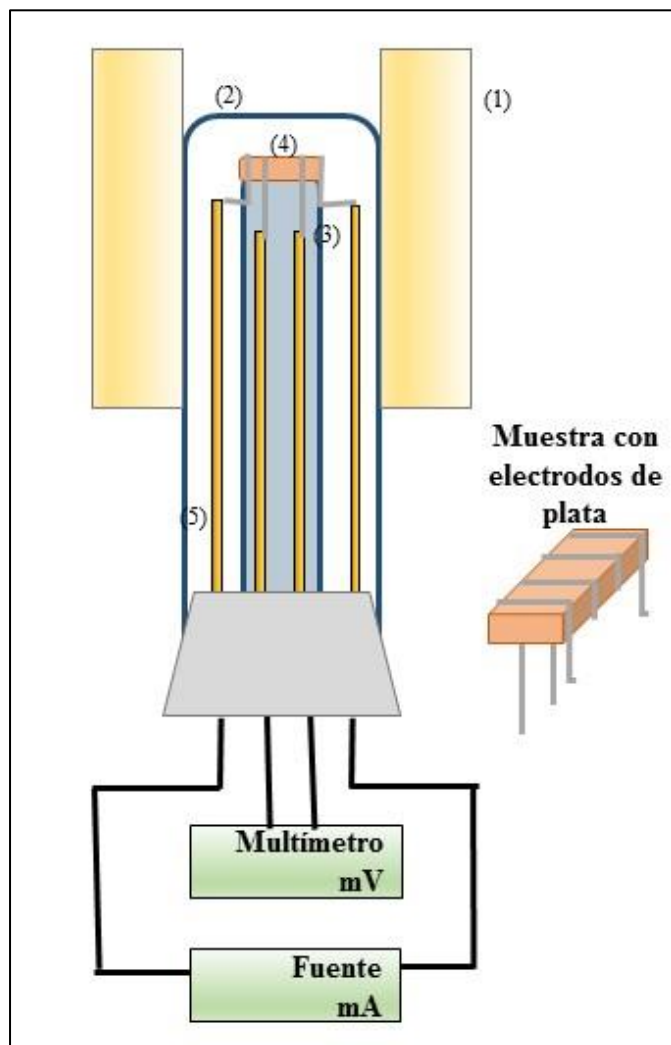


Figura 3.5. Diseño experimental para la medición de conductividad por el método de 4 puntas. (1) Horno tubular de alta temperatura, (2) tubo de alúmina exterior, (3) tubo de alúmina interior, (4) muestra con electrodos, (5) cubiertas de alúmina para los cables conectados a los electrodos.

Las muestras con dimensiones de 8 x 14 x 1.1 mm fueron sinterizadas a 1500 °C. Alrededor de la muestra se enrollaron cuatro cables de plata espaciados una distancia de 4.7 mm, tal

como se muestra en la Figura 3.5. Además, los electrodos de plata se pegaron a la muestra con tintura de plata y se calentaron a 600 °C durante una hora. Las mediciones de resistencia se realizaron entre 400 y 650 °C cada 50 °C en una atmósfera de aire. Se empleó la Ecuación 3.8 para calcular la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) total de la barra.

$$\sigma (S cm^{-1}) = \frac{I L}{\Delta V A} \quad (3.8)$$

En donde:

I (A) es la corriente,

$\Delta V$  (V) es el voltaje entre los dos cables centrales,

L (cm) es el espesor de la barra, y

A (cm<sup>2</sup>) es el área transversal de la barra.

### ***3.6 Fabricación de las membranas cerámico-carbonato por infiltración directa***

Los estudios de estabilidad química y la porosidad de los soportes permitieron establecer los parámetros para la fabricación de las membranas densas, además de la optimización de los valores de permeación de CO<sub>2</sub>. Una vez elegidos los cerámicos más estables, se tomaron los respectivos soportes sinterizados a diferentes temperaturas y se densificaron por medio de la infiltración directa de carbonatos fundidos. Se utilizó una mezcla eutéctica de carbonatos de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 99%, Meyer), sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 99.69%, J.T. Baker) y potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 99%, Sigma-Aldrich) con una relación molar porcentual de 42.5:32.5:25.0 respectivamente, previamente fundida a 600°C. El proceso de infiltración se observa esquemáticamente en la Figura 3.6. Primero, se colocó el crisol de alúmina con la mezcla de carbonatos dentro de un horno con abertura en la cubierta superior y se calentó a 600 °C con una rampa de 10 °C/min.

Después, el soporte cerámico se sostuvo horizontalmente con una pinza de acero que a su vez se suspendió sobre el horno en un soporte anclado a un elevador manual. Posteriormente, el soporte cerámico se bajó lenta y gradualmente, hasta que su cara inferior quedó en contacto con la superficie de los carbonatos fundidos y manteniéndose en esa posición durante 1 hora. Después, se sumergió gradualmente un tercio del soporte y se mantuvo por 30 min, hasta que se observó que los carbonatos fundidos humedecieron la cara superior del soporte lo cual indicó que la infiltración se estaba dando adecuadamente. Se continuó bajando el soporte hasta que quedó totalmente sumergido. Para extraer la membrana, esta se elevó lentamente para evitar que la contracción repentina fracturara la muestra. Una vez que la membrana quedó completamente fuera del horno y a temperatura ambiente, se retiró cuidadosamente de las pinzas. El exceso de carbonatos en las caras de la membrana se eliminó puliendo las superficies con lijas de papel de carburo de silicio con tamaño de grano fino.

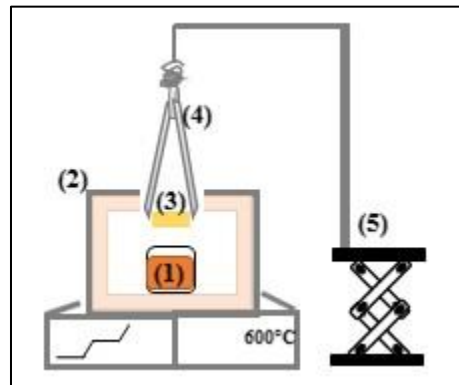


Figura 3.6. Representación esquemática del proceso de infiltración de carbonatos fundidos. (1) Mezcla de carbonatos, (2) horno de alta temperatura, (3) soporte poroso, (4) pinzas de acero, (5) elevador manual para sumergir el soporte.

Finalmente, en algunas membranas, la superficie del lado de alimentación fue modificada mediante el depósito de partículas de oro y paladio. La membrana se expuso durante diez

segundos a la evaporación de partículas metálicas utilizando un evaporador al vacío (Denton Vacuum Desk II) con un ánodo objetivo de Au/Pd (46/54 %at), el espesor de la membrana fue de 1.2mm.

### ***3.7 Evaluación de las propiedades de permeación y selectividad a alta temperatura***

Las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas se realizaron en el sistema construido como parte de este proyecto doctoral (no comercial) e ilustrado esquemáticamente en la Figura 3.7. El sistema consiste en dos tubos concéntricos de alúmina densa, un tubo interno con un diámetro de 20 mm y otro externo con un diámetro de 50 mm, de 500 y 680 mm de longitud respectivamente, rodeados por un horno tubular de alta temperatura. El extremo inferior del tubo interno se selló con un sistema de roscas de acero inoxidable y o-rings. A la cubierta inferior se le instaló un fitting de 1/8" para colocar un tubo de alúmina de 2.54 mm de diámetro y 450 mm de longitud, el cual canalizó el gas de alimentación hacia la superficie de la membrana. La membrana se pegó al extremo superior del tubo interno. El sistema de bridas del extremo inferior del tubo interno se diseñó con una salida extra para el gas retenido, el cual fue dirigido hacia un sistema de venteo. El tubo interno se sujetó de la mitad de su longitud por medio de otro sistema de roscas ancladas a la base de la mesa de trabajo. El tubo externo se selló tanto del extremo inferior como del superior por medio de un sistema de roscas metálicas y o-rings apretados por seis tornillos. El gas de arrastre fue introducido al sistema desde la sección superior y el gas permeado fue extraído desde la sección inferior, ambas secciones corresponden al tubo externo. El gas permeado fue canalizado para su análisis hacia un cromatógrafo de gases modelo GC-2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-1000.



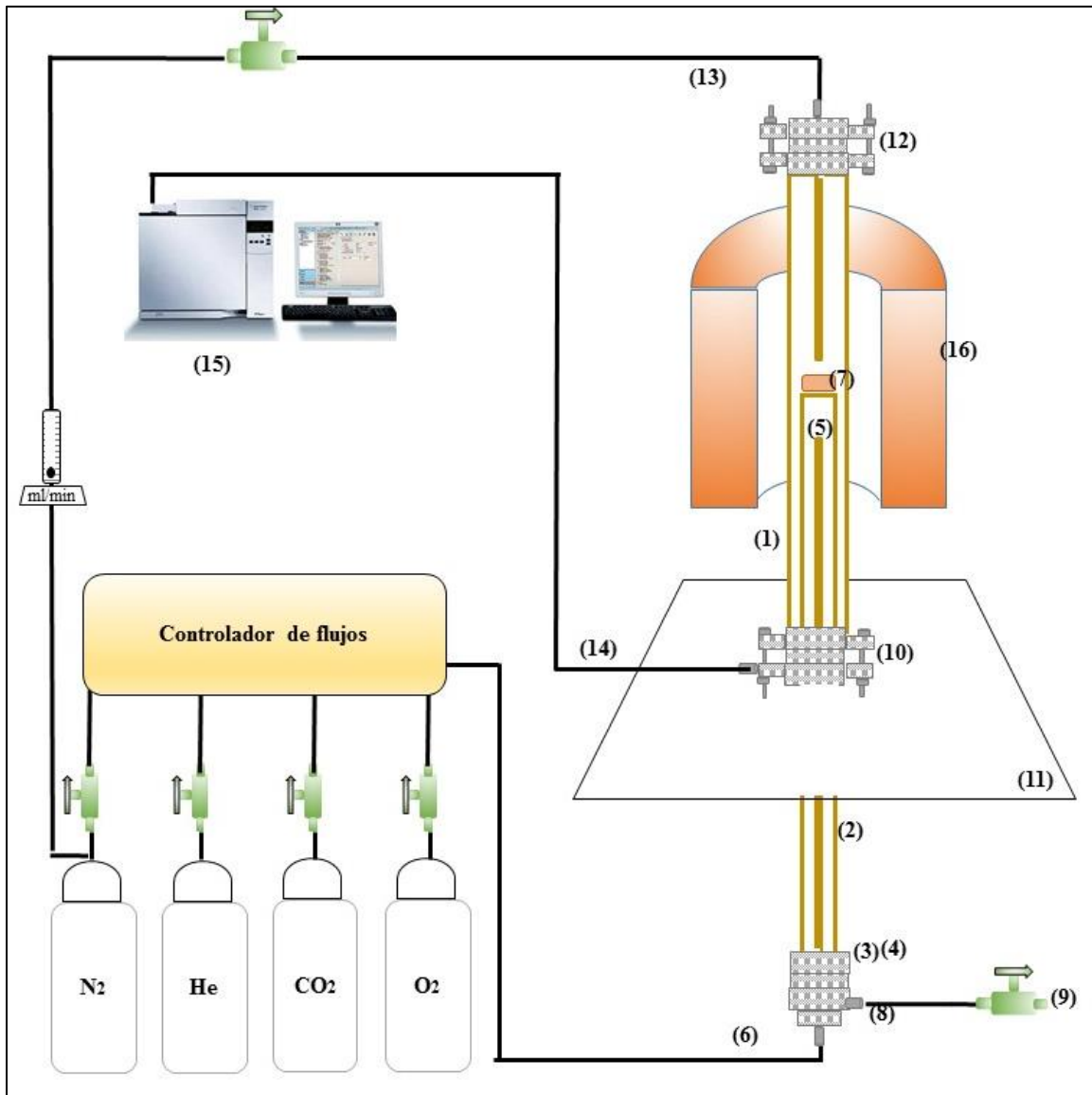


Figura 3.7. Sistema de permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Tubo de alúmina densa (1) externo y (2) interno, (3) sistema de roscas de acero inoxidable, (4) o-rings para sellado inferior, (5) tubo de alumina para gas de alimentación, (6) mezcla de gases de alimentación, (7) membrana densa, (8) salida del gas retenido, (9) venteo, (10) bridas de acero para sellado inferior del tubo externo, (11) mesa de trabajo, (12) sistema de bridas para el sellado superior del tubo externo, (13) gas de arrastre, (14) gas permeado, (15) cromatógrafo de gases y (16) horno tubular.

La membrana fue pegada al tubo de alúmina interno empleando un sello cerámico. El sello con una consistencia pastosa consistió en una mezcla de polvo cerámico sinterizado (empleado para fabricar la membrana), vidrio Pyrex molido y aluminato de sodio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na<sub>2</sub>O 98%, Meyer) con una relación de 40/50/10 % en peso, respectivamente. Por cada medio gramo de mezcla se empleó alrededor de tres gotas de agua desionizada. La pasta se mezcló cuidadosamente con una espátula hasta lograr una consistencia espesa. El borde del extremo superior del tubo interno se cubrió con dicha pasta y encima se colocó cuidadosamente la membrana. La membrana fue presionada contra el tubo de alúmina utilizando un pequeño cilindro con un peso no mayor a 100g, el cual se mantuvo sobre la membrana durante 30 min. Una vez que se secó la pasta y que no se observaron grietas (en caso contrario se coloca más pasta en las grietas), se montó el tubo exterior, se colocó el horno tubular y se comenzó el calentamiento para obtener un sellado óptimo, tal como se describirá a continuación.

El sellado de la membrana fue esencial para evitar la permeación de otros gases diferentes al CO<sub>2</sub>. Después de pegar la membrana con la pasta y sellar el sistema de permeación, se comenzó a calentar con una rampa de 3 °C/min y se mantuvo un tiempo de espera de una hora a 400 °C para que el vidrio de la pasta selladora se difundiera lenta y homogéneamente. Después, se continuó el calentamiento con la misma rampa hasta 700, 800 y finalmente 900 °C. Con el fin de monitorear la efectividad del sello, en cada temperatura se tomó un tiempo de espera de una hora y se analizó el gas de helio permeado utilizando el cromatógrafo de gases. Las mediciones de permeación de CO<sub>2</sub> se realizaron cada 50 °C desde 900 hasta 700 °C, para cada análisis se consideró un tiempo de espera de una hora. Las mezclas de gases de alimentación empleadas fueron CO<sub>2</sub>/He (15/15 ml/min) y CO<sub>2</sub>/He/O<sub>2</sub> (15/15/6 ml/min), utilizando N<sub>2</sub> como gas balance para inyectar un flujo total de 100 ml/min. Para todos los casos el gas de arrastre en el lado del permeado fue de 100 ml/min de N<sub>2</sub>. Adicionalmente, para el estudio CSO se utilizó una mezcla de alimentación de CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> (50/50 ml/min) y He (100ml/min) como gas de arrastre en el permeado.

## Capítulo 4.

### **Resultados del efecto de la modificación microestructural de la membrana densa $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ -carbonatos en la permeación de $CO_2$ , mediante el uso de diferentes formadores de poro**

Lo más incomprensible del mundo es que sea comprensible.

Albert Einstein

Entre las membranas bifásicas densas cerámico-carbonatos ampliamente estudiadas en los últimos años se encuentra la membrana  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  (CSO)-carbonatos. Sin embargo, aún no está clara la contribución de la fracción volumen, la tortuosidad y la conductividad iónica de los carbonatos y la fase cerámica en la permeación de  $CO_2$  a altas temperaturas. Algunos estudios se han enfocado en incrementar la permeación de  $CO_2$  por medio de la modificación de la estructura porosa del cerámico, que finalmente corresponde a la fracción volumen de los carbonatos infiltrados. Lo anterior se ha efectuado por medio del proceso de sinterización [193] o formadores de poro como óxido de níquel sacrificado [189]. La presente sección se ha enfocado en la modificación microestructural de la membrana CSO-carbonatos, para lo cual, se empleó grafito y óxido de níquel como formadores de poro. Además, se demostró que la conductividad total, modificada por los diferentes parámetros microestructurales de la membrana, influye notablemente en los valores de permeación de  $CO_2$ .

#### 4.1 Modificación microestructural de la membrana CSO-carbonatos

La siguiente ecuación de flujo para la permeación de CO<sub>2</sub> a través de una membrana densa cerámico-carbonato a altas temperaturas, está basada en las fuerzas motrices provistas por la conducción de iones oxígeno de la fase cerámica y también por la conducción de iones carbonato de la fase de carbonatos fundidos [19], [20]:

$$J_{CO_2} = \int_{P''_{CO_2}}^{P'_{CO_2}} \frac{kRT}{4F^2L} d \ln(P_{CO_2}) \quad (4.1)$$

Donde  $P'_{CO_2}$  y  $P''_{CO_2}$  son las presiones parciales de dióxido de carbono en la región de alimentación y permeación de la membrana, respectivamente, R es la constante de gases (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T es la temperatura del sistema en escala Kelvin, F es la constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>), L es el espesor de la membrana y k es el coeficiente de permeación comúnmente conocido como conductancia total definida como [195]

$$k = \frac{\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C \sigma_C \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S \sigma_S}{\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C \sigma_C + \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S \sigma_S} \quad (4.2)$$

La conductancia total está en función de las propiedades intrínsecas de la membrana, cuyos parámetros cuantitativos son el radio entre la fracción volumen y la tortuosidad de la fase cerámica y de los carbonatos,  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S$  y  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C$  respectivamente, estos parámetros geométricos fueron incluidos en el modelo de permeación para tener una mejor aproximación a los resultados experimentales de la permeación de CO<sub>2</sub>. También está involucrada la conductividad iónica del óxido denso y de los carbonatos fundidos,  $\sigma_S$  y  $\sigma_C$ , respectivamente. El resto de los parámetros de la Ecuación 4.1 están relacionados con las condiciones experimentales de la prueba de permeación y el espesor de la membrana.

Para modificar  $(\frac{\phi}{\tau})_S$  y  $(\frac{\phi}{\tau})_C$  se varió la distribución y microestructura de los poros del soporte utilizando diferentes métodos y formadores de poros. La modificación de la distribución de poros del soporte se realizó utilizando grafito por un lado y por otro lado óxido de níquel, ambos funcionaron como fases sacrificadas. En la Figura 4.1 se muestra la representación esquemática de la microestructura porosa e interconectividad de la fase sólida de un soporte poroso infiltrado con carbonatos, además se representa el concepto de tortuosidad. La tortuosidad es el cociente de la longitud de los canales ( $L'$ ) y la longitud del lecho ( $L$ ) (Figura 4.1).

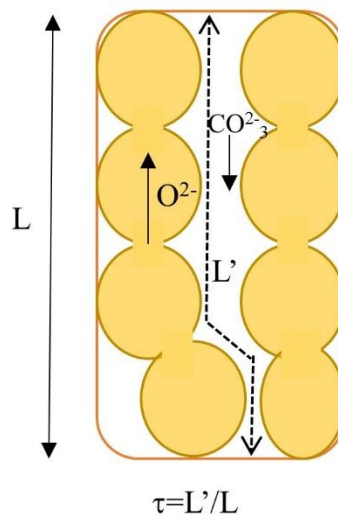


Figura 4.1. Representación esquemática de un material cerámico en forma de ópalo y de la tortuosidad de los canales infiltrados por los carbonatos.

#### ***4.1.1 Fabricación de los soportes porosos de CSO***

La síntesis de los polvos CSO y la fabricación de los soportes se describieron en la sección experimental. Los soportes de CSO, no modificados con formadores de poro, fueron

empleados para mostrar el efecto de los soportes modificados en la permeación de CO<sub>2</sub>. La estructura tipo fluorita del óxido de cerio (PDF 43-1002), fue identificada en los patrones de DRX de los polvos de CSO calcinados a 600 °C y del soporte en forma de disco sinterizado a 1200 °C (Figuras 4.2 (a) y (b), respectivamente). Evidentemente, no se presentaron fases secundarias después de los diferentes tratamientos térmicos. Adicionalmente, las imágenes de MEB de la sección transversal del soporte muestran una distribución porosa homogénea y una microestructura tipo ópalo (Figura 4.2 (c)). Además, se calculó un 29.3 % de porosidad total abierta por medio del método de Arquímedes con nitrógeno líquido.

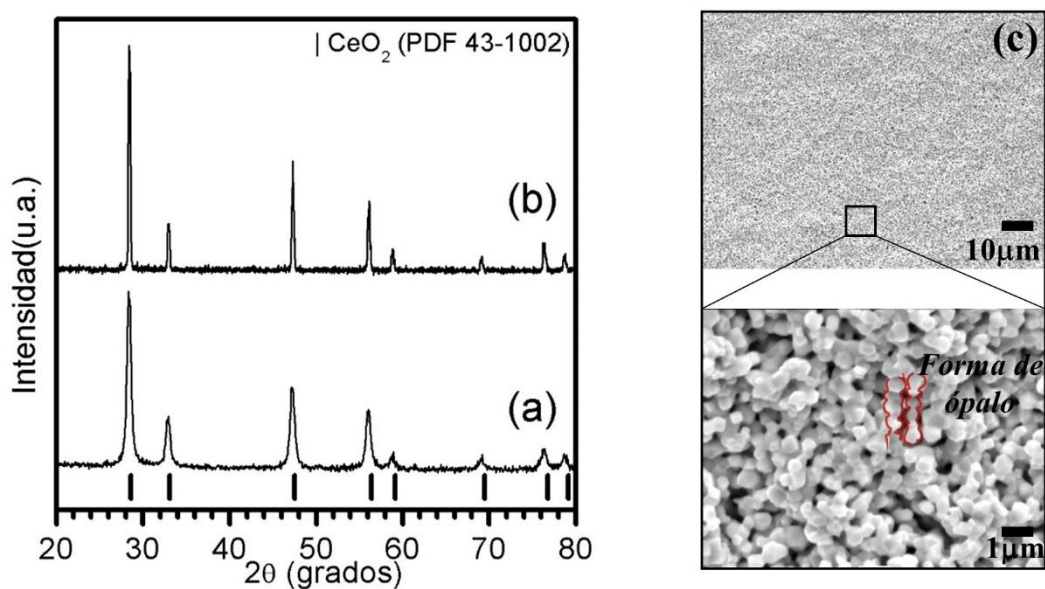


Figura 4.2. Patrones de DRX de CSO: (a) polvos calcinados a 600 °C y (b) soporte sinterizado a 1200°C. (c) Micrografías de MEB de la sección transversal del soporte sinterizado a 1200°C.

#### 4.1.2 Fabricación del soporte cerámico CSO modificado con grafito

Para preparar la matriz sólida CSO-grafito, se mezcló la fase fluorita con 10 % en peso de grafito y etanol utilizando un molino planetario durante 24 horas. Se emplearon esferas

sólidas de alúmina para mezclar homogéneamente. Por cada gramo de polvo se agregó un mililitro de etanol y se utilizó una relación 5:1 de gramos de esferas a gramos de polvo. Posteriormente, el producto fue lavado en etanol y secado a 80 °C por 10 h. Después, se fabricaron soportes en forma de disco tal como se describió en la sección experimental, para lo cual se aplicó una presión de 10 MPa durante el proceso de prensado. Finalmente, los soportes se sinterizaron utilizando el siguiente programa de calentamiento: con una rampa de 1 °C/min se calentó hasta 600 °C con una isoterma durante 2 horas. Finalmente, se continuó calentando a 2 °C/min hasta 1200 °C en donde se programó una isoterma por 20 horas. La Figura 4.3 muestra los patrones de DRX y las micrografías de la matriz CSO-grafito después del proceso de mezclado y posterior a la sinterización del soporte.

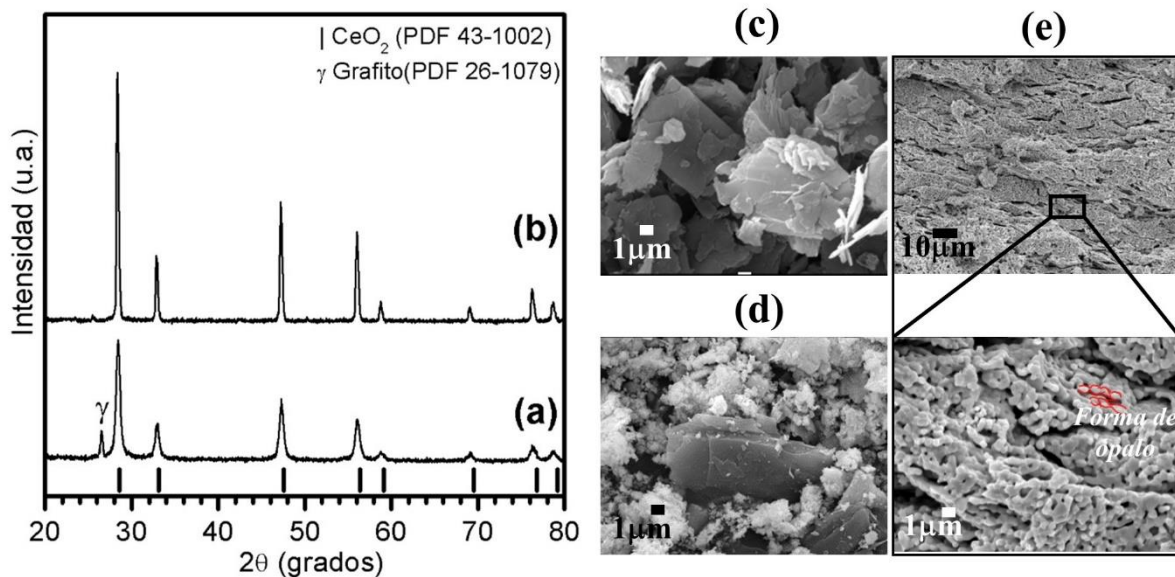


Figura 4.3. Patrones de DRX: (a) mezcla de polvos CSO-grafito y (b) soporte sinterizado a 1200°C. Micrografías MEB: (c) grafito, (d) mezcla CSO-grafito y (e) soporte sinterizado a 1200°C.

La estructura tipo fluorita (PDF 43-1002) y el grafito (PDF 26-1079) fueron identificados en la mezcla CSO-grafito (Figura 4.3 (a)). Después del proceso de sinterización (1200 °C,

Figura 4.3 (b)) prácticamente solo se observó la fase correspondiente a CSO. Lo anterior se debe a que el grafito en presencia de oxígeno se descompone y forma  $\text{CO}_2$  a más de  $700^\circ\text{C}$ . El tamaño promedio de grano del grafito (Figura 4.3 (c)) es alrededor de  $7\ \mu\text{m}$ , y a pesar del proceso de molienda de CSO-grafito éste conserva el mismo tamaño promedio (Figura 4.3 (d)). A diferencia del grafito, el CSO presenta aglomerados menores a  $1\ \mu\text{m}$  e incluso se observa una microestructura granular menor a  $100\ \text{nm}$ . Después del proceso de sinterización se puede observar la formación de cavidades en forma de espiga con un tamaño promedio de  $7\ \mu\text{m}$  de largo por  $1\ \mu\text{m}$  de ancho (Figura 4.3 (e)). Estas cavidades se deben a la descomposición del grafito durante el proceso de sinterización. Evidentemente, el soporte CSO modificado con grafito presenta una distribución porosa irregular comparado con el soporte no modificado. Además, su microestructura presenta formas tipo ópalo pero más alargados que en el caso de CSO no modificado. En esta muestra, la porosidad total abierta calculada por el método de Arquímedes con nitrógeno líquido fue de  $40\ \%$ , la cual es considerablemente mayor a la obtenida sin el empleo de grafito.

#### ***4.1.3 Fabricación del soporte cerámico CSO modificado con la fase sacrificada de NiO***

El NiO participó como una fase sacrificada para modificar la microestructura de los poros del soporte CSO. La síntesis de la matriz CSO-NiO se realizó siguiendo el mismo procedimiento para la síntesis de CSO, excepto que durante la adición de nitratos también se agregó  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , se emplearon tres composiciones diferentes de NiO  $30$ ,  $40$  y  $50\ \%\text{vol}$ . El producto fue utilizado para fabricar soportes en forma de disco, después de ser sinterizados a  $1400\ ^\circ\text{C}$  se analizaron por DRX (Figura 4.4(a)), observándose la presencia de la fase fluorita



correspondiente al óxido de cerio (PDF 43-1002) y la fase de NiO (PDF 47-1049). Después, se redujo el NiO a Ni<sup>0</sup> por medio del tratamiento térmico a 800 °C durante 10h en una atmósfera de H<sub>2</sub>. El resultado fue nuevamente analizado por DRX (Figura 4.4(b)), en donde la estructura de CSO se mantuvo estable y se identificó la fase cristalina de Ni metálico (PDF 88-2326). Finalmente, se realizó la lixiviación del Ni mediante la inmersión del soporte en una solución de ácido nítrico 1M a 90 °C por 36h. El patrón de DRX (Fig. 4.4(c)) mostró la eliminación total del níquel debido a que únicamente se observó la fase cristalina de CSO. Vale la pena resaltar el hecho de que la estructura cristalina del CSO no se afectó por el tratamiento ácido.

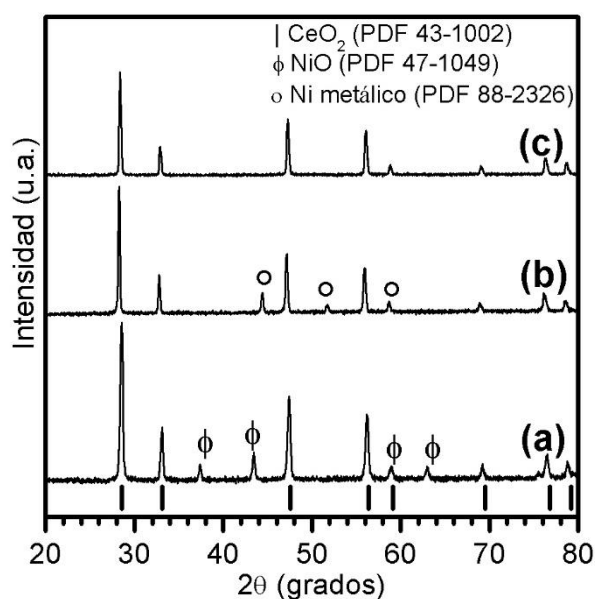


Figura 4.4. Análisis de DRX de los soportes sinterizados a 1400°C: (a) CSO-NiO (80-20 % volumen); (b) CSO-Ni, después de reducir NiO a Ni usando H<sub>2</sub> a 800 °C y (c) CSO después de la lixiviación de Ni usando HNO<sub>3</sub> 1M.

En la preparación de este soporte se emplearon diferentes concentraciones de NiO (30, 40 y 50 %vol) para modificar la fracción volumen de los carbonatos y del cerámico CSO. Para los

tres casos, el proceso de eliminación de NiO fue similar al que se explicó anteriormente. Además, se obtuvieron los mismos resultados de DRX para cada caso. Las imágenes MEB (Fig. 4.5) muestran una microestructura porosa homogénea con una fracción volumen sólida en forma de ópalo invertido. En la Tabla 4.1 se observa la porosidad total abierta ( $\epsilon$ ) calculada por el método de Arquímedes, en donde claramente el porcentaje en volumen de NiO eliminado del soporte se aproxima al porcentaje en volumen del soporte final.

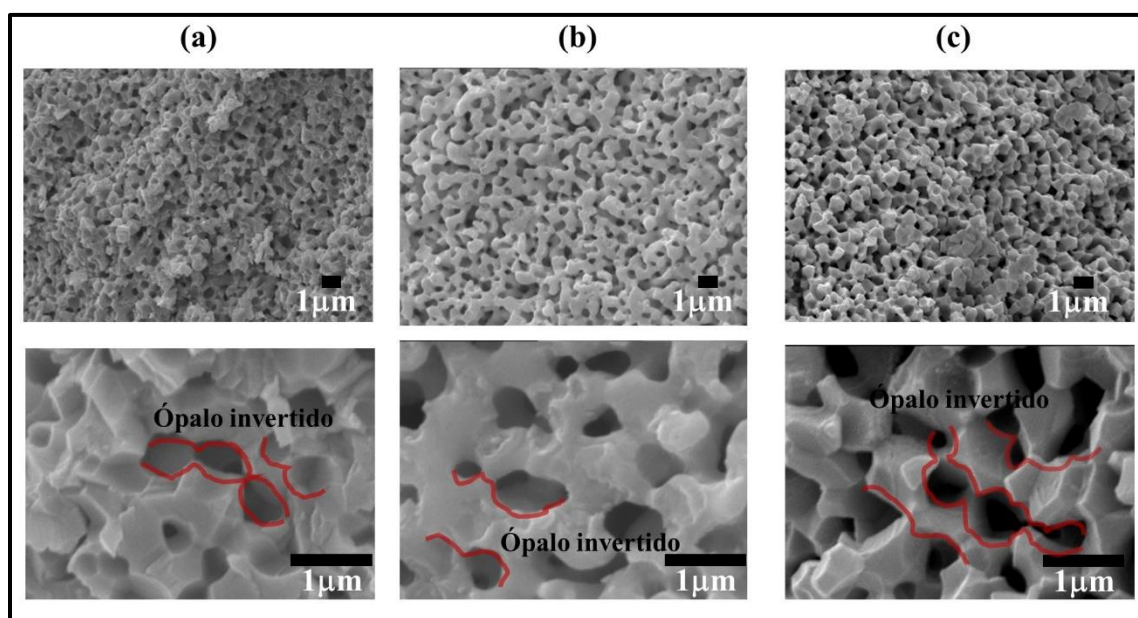


Figura 4.5. Micrografías MEB de soportes CSO sinterizados a 1400°C fabricados con diferentes porcentajes de volumen de NiO sacrificado (a) 30%, (b) 40% y (c) 50%.

**Tabla 4.1.** Porosidad abierta de los soportes CSO preparados con NiO

<i>%vol. de NiO</i>	<b>Porosidad abierta <math>\epsilon</math></b> (%)
30	30
40	43.0
50	46.3

La razón de la fracción volumen a la tortuosidad de los carbonatos infiltrados en la membrana

es una las diferentes propiedades intrínsecas (Ecuación 4.2) que afectan la permeación de CO<sub>2</sub>. Se ha demostrado que dicha proporción es igual a la razón de la fracción volumen a la tortuosidad de los poros del soporte (Ecuación 4.3). Esto se debe a que dichos poros serán infiltrados con los carbonatos fundidos para fabricar la membrana porosa.

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p = \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_c \quad (4.3)$$

En la siguiente sección se analizará la estructura del poro  $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p$  y el tamaño promedio de poro  $d_p$  a través de la ecuación de flujo viscoso descrita en la Sección 3.5.

#### ***4.2 Análisis de la microestructura de los poros del soporte CSO en función de los formadores de poro***

Para calcular  $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p$  se utilizó la configuración experimental para la permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario. Los puntos experimentales de la presión promedio intermembranal versus la permeación de He de los diferentes soportes (Figura 4.6) se emplearon para efectuar la regresión lineal modelada con la Ecuación 3.2. La pendiente ( $\beta$ ) y la intersección con el eje de las ordenadas ( $\alpha$ ) de cada ecuación de flujo (Ecuaciones 3.3 y 3.4) de las regresiones lineales de la Figura 4.6 se emplearon para calcular  $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p$  y  $d_p$ , además se calculó el coeficiente de determinación  $R^2$  para cuantificar la calidad del modelo lineal y la tortuosidad aparente de los poros ( $\tau_p$ ) a partir de la porosidad ( $\varepsilon$ ) calculada por el método de Arquímedes y  $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p$  calculada por medio de la permeación de helio (Ecuación 4.4). En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de los cálculos realizados.

$$\tau_p = \varepsilon / \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_p \quad (4.4)$$

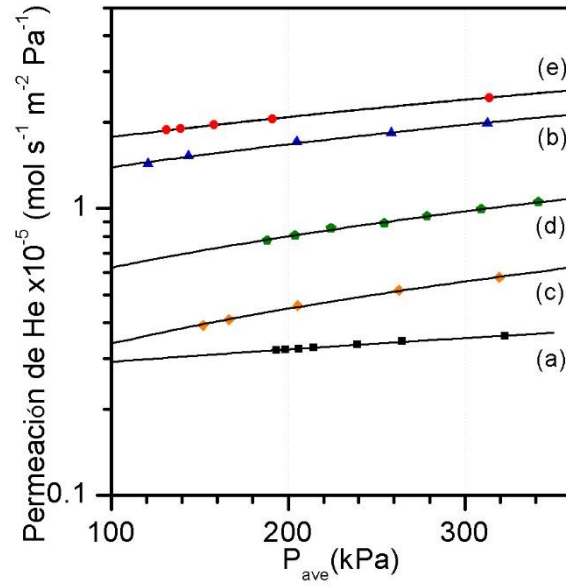


Figura 4.6. Permeación de He en modo estacionario a temperatura ambiente en función de la presión intermembranal. Soportes de CSO (a) no modificado, (b) modificado con grafito y modificado con NiO (c)  $\epsilon=30\%$ , (d)  $\epsilon=40\%$  y (e)  $\epsilon=50\%$ .

**Tabla 4.2.** Análisis de la porosidad abierta de los soportes CSO.

Soporte CSO		$\alpha$ (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>	$\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_P$	Tamaño promedio de poro $d_p$ (nm)	$\tau_p$
Modificado	No modificado	2.4337E-06	2.857E-12	0.9948	0.078	307	3.85
	Grafito	4.1349E-06	1.411E-11	0.9645	0.046	893	8.48
	NiO % 30	2.3688E-06	6.999E-12	0.9979	0.03	773	10.00
	NiO % 40	4.4203E-06	1.790E-11	0.9956	0.041	1058	10.48
	NiO % 50	1.3631E-05	2.895E-11	0.9991	0.242	556	2.19

Analizando los resultados de las muestras modificadas con NiO, en la Figura 4.6, se puede observar que la permeación de He aumenta sistemáticamente con el aumento del porcentaje de NiO, es decir, con el aumento de la porosidad (Tabla 4.1). De la misma manera aumenta el parámetro geométrico  $\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_P$  (Tabla 4.2), lo cual implica que la tortuosidad disminuye conforme el porcentaje de NiO aumenta. Sin embargo, cuando comparamos la muestra no

modificada y la modificada con grafito (ambas con la misma microestructura), se puede observar que a pesar de que la primera muestra presenta menor permeación de helio que la segunda, su tortuosidad es menor (Tabla 4.2). Lo anterior implica que la distribución no homogénea de la muestra modificada con grafito afectó la interconectividad de los poros abiertos. Analizando las muestras con la misma porosidad pero diferente microestructura, por ejemplo, el soporte no modificado y el modificado con NiO (30%vol) presentan valores de  $(\frac{\varepsilon}{\tau})_P$  mayores para la primer muestra, lo que significa menor valor de tortuosidad. Además, aunque las intersecciones  $\alpha$  son muy parecidas entre las muestras, el valor de las pendientes  $\beta$  es ligeramente mayor para la muestra modificada con NiO. Esta misma situación ocurre entre el soporte modificado con grafito y el modificado con NiO (40%vol), tal como se observa en la Tabla 4.2. En ambos casos, las muestras modificadas con NiO las cuales presentan una microestructura de tipo ópalo invertido, incrementaron su tortuosidad a diferencia de las muestras no modificada y modificada con grafito cuya microestructura es de tipo ópalo.

### **4.3 Análisis de la conductividad parcial y total del soporte CSO modificado con diferentes formadores de poro.**

La conductividad de los carbonatos fundidos se ve afectada por la fracción volumen de los carbonatos entre la tortuosidad  $(\frac{\varepsilon}{\tau})_C$ , este valor es igual a  $(\frac{\varepsilon}{\tau})_P$  tal como se mencionó anteriormente. La conductividad parcial de los carbonatos fundidos ( $\sigma_{Cp}$ ) (Ecuación 4.5) está en función de la conductividad iónica de los carbonatos y el factor geométrico asociado a la fracción volumen de los carbonatos ( $(\varphi)_C = (\varepsilon)_C$ ) y su tortuosidad en la membrana.

$$\sigma_{Cp} = \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C \sigma_C \quad (4.5)$$

Dado que  $\sigma_C$  ha sido ampliamente estudiado, en la literatura se encontró que el modelo empírico está dado de la siguiente manera [186], [230]:

$$\sigma_C = 83.8192 * e^{-\frac{3716.7}{T+273.12}} \quad (4.6)$$

Donde, T es la temperatura en grados Celsius. La Figura 4.7 muestra las curvas de la conductividad parcial de los carbonatos fundidos calculada a partir de la Ecuación 4.5.

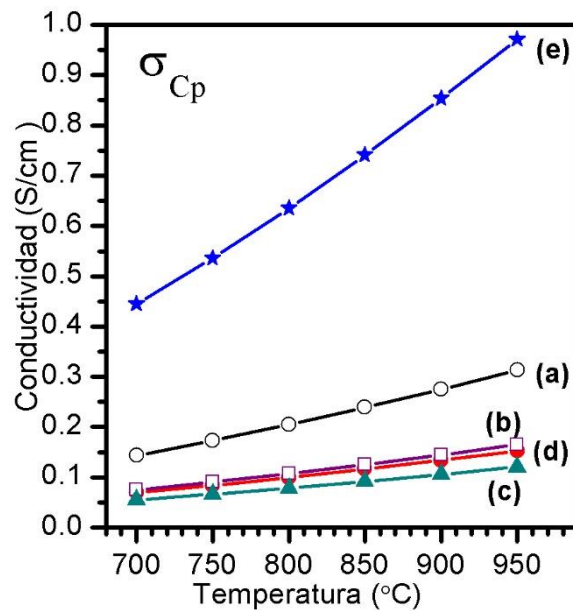


Fig. 4.7. Conductividad parcial de los carbonatos fundidos de la membranas densas: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=30\%$ , (d)  $\epsilon=40\%$  y (e)  $\epsilon=50\%$ .

Entre las membranas modificadas con óxido de níquel, la que presentó mayor porosidad y menor tortuosidad mostró mayor conductividad parcial de carbonatos. Sin embargo, la membrana no modificada cuya porosidad es de 30 % presentó mayor conductividad parcial de carbonatos que la membrana modificada con óxido de níquel (30 %vol) y que la modificada con grafito (40 %vol). Esto se debe a que el parámetro  $\varphi_C$  no solo depende de la

porosidad, sino que también de la tortuosidad la cual se vio afectada por los diferentes formadores de poro (Tabla 4.2).

Otra de las propiedades de la membrana densa que influyen en la permeación de CO<sub>2</sub>, es la razón de la fracción volumen a la tortuosidad del óxido cerámico  $(\frac{\phi}{\tau})_S$ . Esta afecta a la conductividad iónica del cerámico y en consecuencia a la conductividad total de la membrana, (Ecuación 4.2). Se ha demostrado que dicha proporción es igual a la conductividad del cerámico poroso ( $\sigma_\varepsilon$ ) entre la conductividad del cerámico denso ( $\sigma_S$ ), el cual idealmente es constante [20]:

$$\left(\frac{\phi}{\tau}\right)_S = \frac{\sigma_\varepsilon}{\sigma_S} \quad (4.7)$$

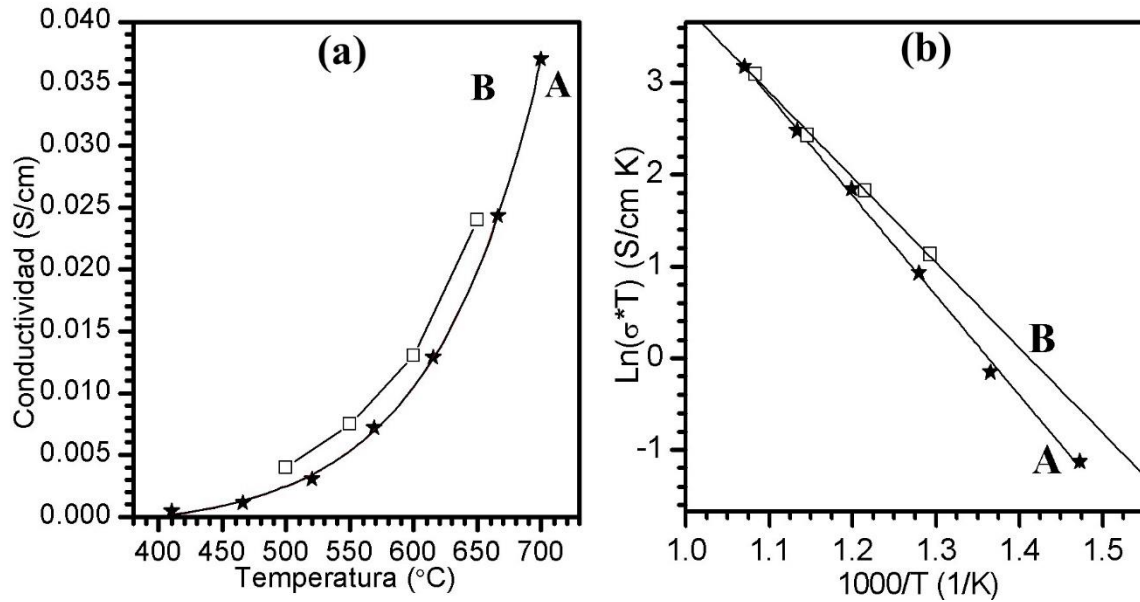


Fig. 4.8. (a) Conductividad iónica como función de la temperatura y (b) gráficas de Arrhenius de la conductividad iónica de los soportes sinterizados a 1550°C. (A) el presente estudio y (B) referencia [212]

Para calcular la conductividad parcial de los soportes,  $\sigma_\varepsilon$ , se empleó el método de 4-hilos

explicado en la Sección 3.5. El cálculo de  $\sigma_S$  se hizo con un soporte CSO sinterizado a 1550 °C y  $\sigma_\varepsilon$  fue calculada para cada soporte CSO no modificado y modificado con formadores de poro. Los resultados de conducción iónica  $\sigma_S$  como función de la temperatura coincidieron con los resultados reportados en la literatura [212] (Figura 4.8 (a)). Además, la energía de activación a partir de las curvas de Arrhenius (Figura 4.8 (b)) es 90.4 y 77.23 kJ/mol para CSO del presente trabajo y el reportado en la literatura, respectivamente. Posteriormente, se calculó  $(\frac{\varphi}{\tau})_S$  utilizando los valores de conductividad a 650 °C de los soportes porosos ( $\sigma_\varepsilon$ ) y el soporte denso ( $\sigma_S = 0.0199S/cm$ ) (Tabla 4.3). La Figura 4.9 muestra los resultados de la conductividad parcial del cerámico, para lo cual se empleó un modelo exponencial para calcular la conductividad del cerámico denso a temperaturas mayores a 700 °C.

**Tabla 4.3.** Cálculo del cociente de fracción volumen y tortuosidad del cerámico utilizando la Ecuación 4.6

<i>Soporte CSO</i>		$\sigma_\varepsilon$ a 650°C (S cm <sup>-1</sup> )	$(\frac{\varphi}{\tau})_S$	$(\varphi)_S$
<b>Modificado</b>	<b>No modificado</b>	0.016	0.786	0.71
	<b>Grafito</b>	0.0045	0.229	0.61
	<b>30</b>	0.0035	0.176	0.68
	<b>40</b>	0.0020	0.100	0.59
	<b>50</b>	0.0017	0.085	0.54

En la Figura 4.9, se puede observar que la conductividad parcial,  $\sigma_\varepsilon$ , aumenta conforme el factor geométrico  $(\frac{\varphi}{\tau})_S$  (Tabla 4.3). Comparando entre las muestras con microestructura similar, los soportes modificados con NiO muestran que  $\sigma_\varepsilon$  aumenta conforme  $(\frac{\varphi}{\tau})_S$  aumenta al igual que  $(\varphi)_S$ . Lo mismo ocurre entre la muestra no modificada y la modificada con grafito. Sin embargo, si comparamos muestras con diferente microestructura pero similar fracción volumen del sólido (no modificada y modificada con NiO(30%vol) o modificada



con grafito y modificada con NiO(40%vol)), se puede observar que las muestras modificadas con NiO, con microestructura tipo ópalo, presentan menor conductividad parcial del cerámico. Lo anterior nuevamente se debe a la modificación de la tortuosidad debido al tipo de microestructura.

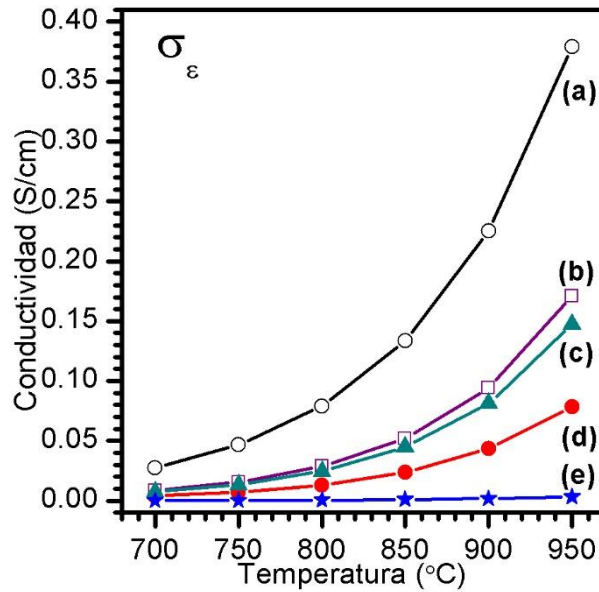


Fig. 4.9. Conductividad parcial del cerámico de las membranas densas: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=30\%$ , (d)  $\epsilon=40\%$  y (e)  $\epsilon=50\%$

La conductividad total  $k=\sigma_T$  (Ecuación 4.2) de las membranas modificadas microestructuralmente se presenta en la Figura 4.10. Aparentemente la tendencia entre las diferentes muestras sigue la misma tendencia que la conductividad parcial del cerámico, esto sería cierto si  $(\frac{\varphi}{\tau})_S \sigma_S \ll (\frac{\varphi}{\tau})_{MC} \sigma_C$  debido a que  $k \sim (\frac{\varphi}{\tau})_S \sigma_S$ , sin embargo, esta situación solo se observa para la muestra modificada con NiO(50%vol). Las otras muestras muestran que  $(\frac{\varphi}{\tau})_{SO} \sigma_{SO} \sim (\frac{\varphi}{\tau})_{MC} \sigma_C$  por lo que  $k \sim \frac{1}{2} (\frac{\varphi}{\tau})_{SO} \sigma_{SO}$ , de tal manera que la conductividad total sigue la misma tendencia que la conductividad parcial del cerámico en un factor de 0.5.

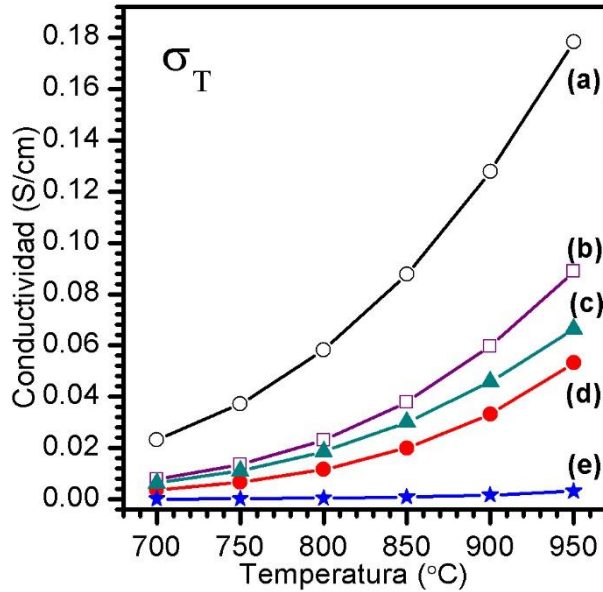


Fig. 4.10. Conductividad total de la membranas densas: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=30\%$ , (d)  $\epsilon=40\%$  y (e)  $\epsilon=50\%$ .

#### 4.4 Permeación de CO<sub>2</sub>

El modelo de permeación expresado en la Ecuación 4.1 indica que el gas permeado depende de las propiedades intrínsecas expresadas en la conductividad total  $k$  y las condiciones de operación como las presiones parciales en el lado de alimentación de la molécula que se separará además de las temperaturas de interacción y el espesor de la membrana. Los soportes fueron infiltrados con carbonatos fundidos tal como se describió en el capítulo 3, en la Figura 4.11 se puede observar que los poros están completamente llenos. Para demostrar que efectivamente los poros de los soportes fueron infiltrados en su mayoría por carbonatos fundidos, se realizó una prueba de permeación de He a temperatura ambiente, los resultados mostraron valores del orden de  $10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , los cuales fueron  $10^5$  veces menores que los resultados de permeación de He antes de la infiltración (Tabla 4.2). El hecho anterior prueba que la infiltración fue exitosa. Las pruebas de permeación presentadas en este capítulo

se realizaron utilizando un sistema de permeación comercial ProboStat marca NorECs [192], el sello consistió en un aro de plata fundido a 950°C. Se utilizó una mezcla de gas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con una concentración 50/50 %v como gas de alimentación y 100 %v de He como gas de arrastre en el lado de permeación de la membrana. La Figura 4.12 muestra los resultados de permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas de las diferentes membranas caracterizadas en las subsecciones anteriores.

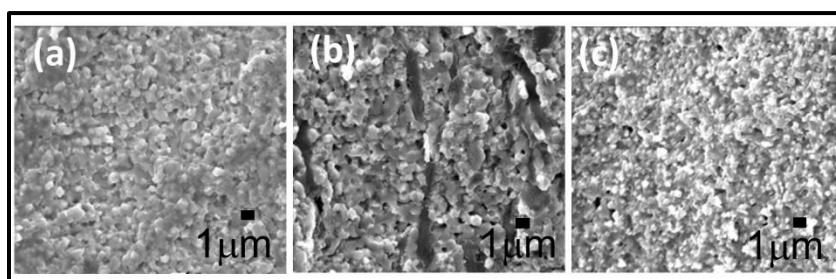


Figura 4.11. Imágenes de MEB de las membranas densas CSO: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=50\%$

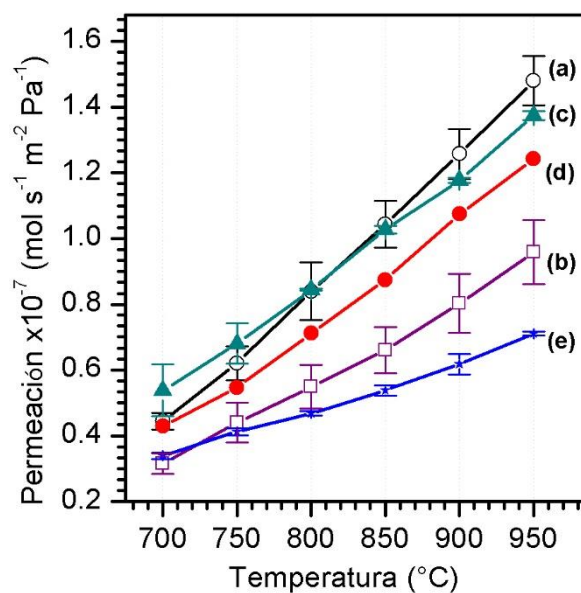


Fig. 4.12. Permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas densas CSO: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=30\%$ , (d)  $\epsilon=40\%$  y (e)  $\epsilon=50\%$ .

En la Figura 4.12 se observa que la permeación de CO<sub>2</sub> aumenta con el incremento de la temperatura, tal como lo describe el modelo de permeación planteado en la ecuación 4.1. Asimismo, la permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas modificadas con los diferentes porcentajes de NiO aumenta conforme el porcentaje de NiO empleado disminuye, de la misma manera que los resultados de la conductividad total (Figura 4.10). Este resultado confirma la relación directa entre la permeación de CO<sub>2</sub> y la conductividad total en las membranas que presentan microestructura similar. Además, cuando  $\varphi_c \sigma_c \gg \varphi_s \sigma_s$  entonces  $k \sim \varphi_s \sigma_s$  tal como se observó en el caso de la membrana modificada con NiO y con fracción volumen de carbonatos de 50 %. En las membranas cuya fracción volumen de carbonatos es de 30 y 40% la conductividad total se vio afectada por los parámetros de conductividad parcial del cerámico.

A pesar de que la conductividad total de la membrana no modificada fue mucho mayor al resto de las membranas, la permeación de CO<sub>2</sub> fue similar a la de la muestra modificada con menor cantidad de NiO (30 %vol). Sin embargo, las energías de activación obtenidas a partir de las curvas de Arrhenius (Figura 4.13) fue mucho menor para la muestra modificada con NiO que la energía de activación de la membrana no modificada. Además, la microestructura de la membrana no modificada corresponde a morfologías tipo ópalo y la modificada con NiO se asemeja al tipo ópalo invertido (ver Figuras 4.2 y 4.5). Estas diferencias influyeron notablemente en los resultados de permeación de CO<sub>2</sub>, en donde aparentemente el factor geométrico de la morfología de la fase de carbonatos y de la fase cerámica afectó el desempeño de la membrana no modificada y favoreció el mecanismo de separación en las modificadas con NiO.

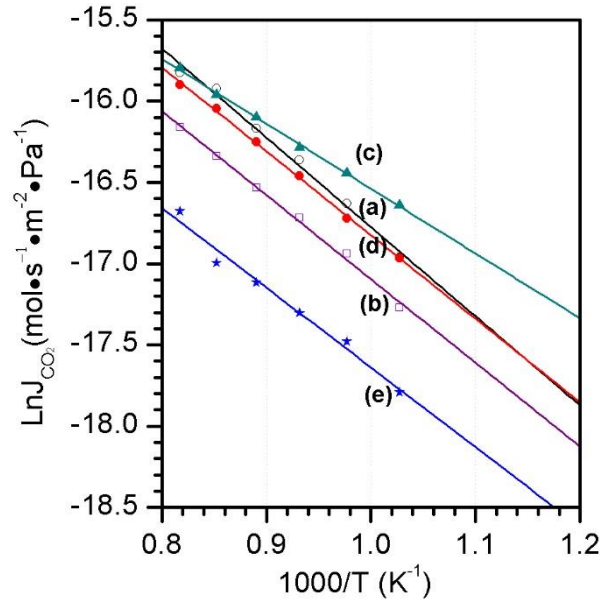


Fig. 4.13 regresiones lineales de Arrhenius obtenidas a partir de la permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas densas CSO: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c) ε=30%, (d) ε=40% y (e) ε=50%.

En cuanto a la muestra modificada con grafito, observamos que a pesar de la alta conductividad total (Figura 4.10(b)) la permeación de CO<sub>2</sub> disminuyó por debajo de las membranas modificadas con 30 y 40 %vol de NiO. Al igual que la membrana no modificada, la distribución morfológica influyo negativamente en el desempeño de la membrana, y el tamaño de los poros infiltrados debieron haber disminuido el área de contacto de la interface de tal manera que la reacción de conversión de CO<sub>2</sub> a iones carbonatos o la reacción inversa (Ecuación 2.1) no se efectuaran favorablemente.

La energía de activación de las membranas no modificada y las modificadas con grafito o con NiO (30, 40 y 50 %vol) fueron 45.69, 40.80, 33.14, 42.85, y 40.81 kJ/mol, respectivamente. Evidentemente la menor energía de activación corresponde a la membrana que mostró los mejores resultados de operación, la membrana modificada con NiO(30%vol) considerando que su conductividad total no fue la mejor. La membrana modificada con NiO

(30%vol) a pesar de presentar una conductividad total menor a la de la membrana no modificada, presentó valores de permeación de CO<sub>2</sub> inesperadamente altos, esto se debe a las propiedades intrínsecas de la membrana que se ven reflejadas en el valor de la energía de activación.

Las membranas se analizaron estructural y microestructuralmente después de las pruebas de permeación. Los análisis de DRX no mostraron formación de fases secundarias en el lado de alimentación ni en el lado de permeación (Figura 4.14). Adicionalmente, las imágenes de MEB (Figura 4.15) mostraron que las membranas presentaron estabilidad microestructural excepto para el caso de la membrana modificada con grafito, cuya imagen muestra poros con ausencia de carbonatos. Este último hecho, también produjo que la permeación de CO<sub>2</sub> reportada fuera menor a la esperada desde el punto de vista de la conductividad total.

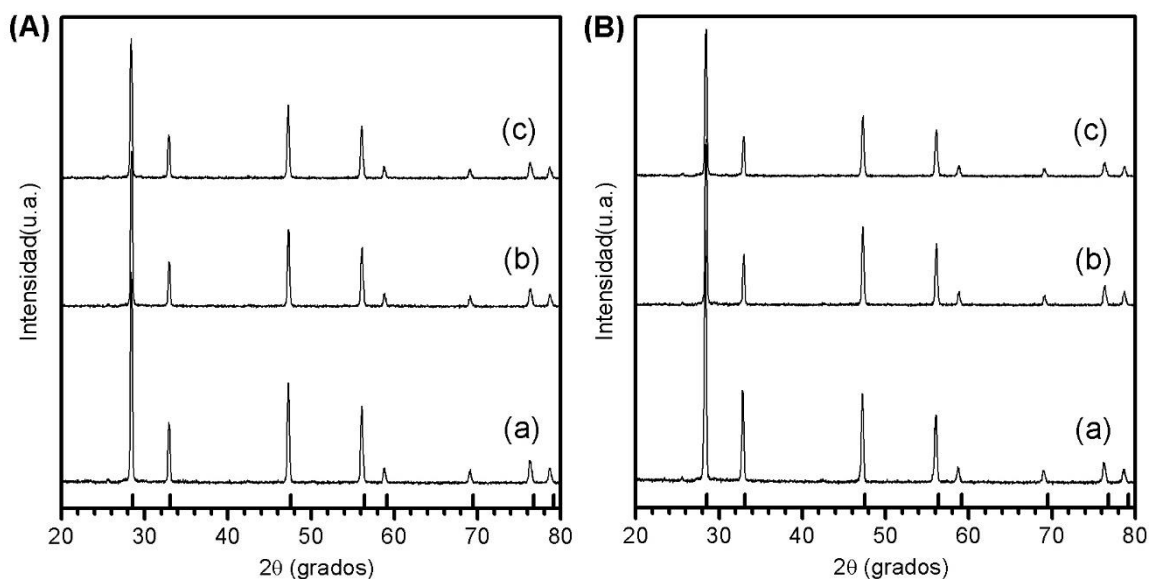


Fig. 4.14 DRX del lado de alimentación (A) y del lado de permeación (B) de las membranas densas CSO, después de las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub>: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=50\%$ . Las marcas verticales correspondiente al óxido de cerio (PDF 43-1002).

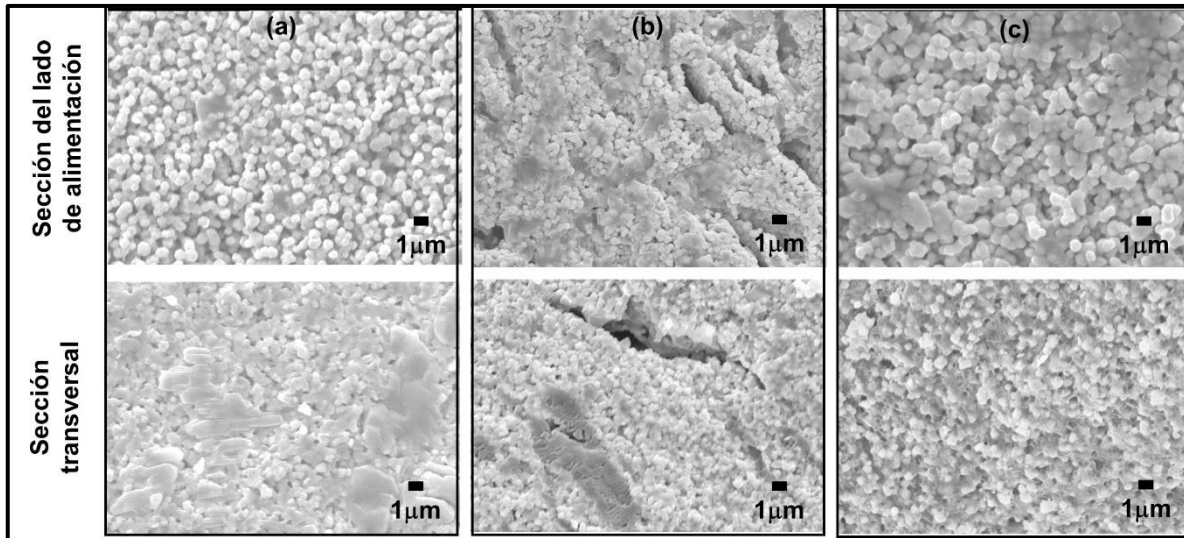


Fig. 4.15 Imágenes de MEB del lado de alimentación y la sección transversal de las membranas densas CSO, después de las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub>: (a) no modificada, (b) modificada con grafito y modificada con NiO (c)  $\epsilon=50\%$ .

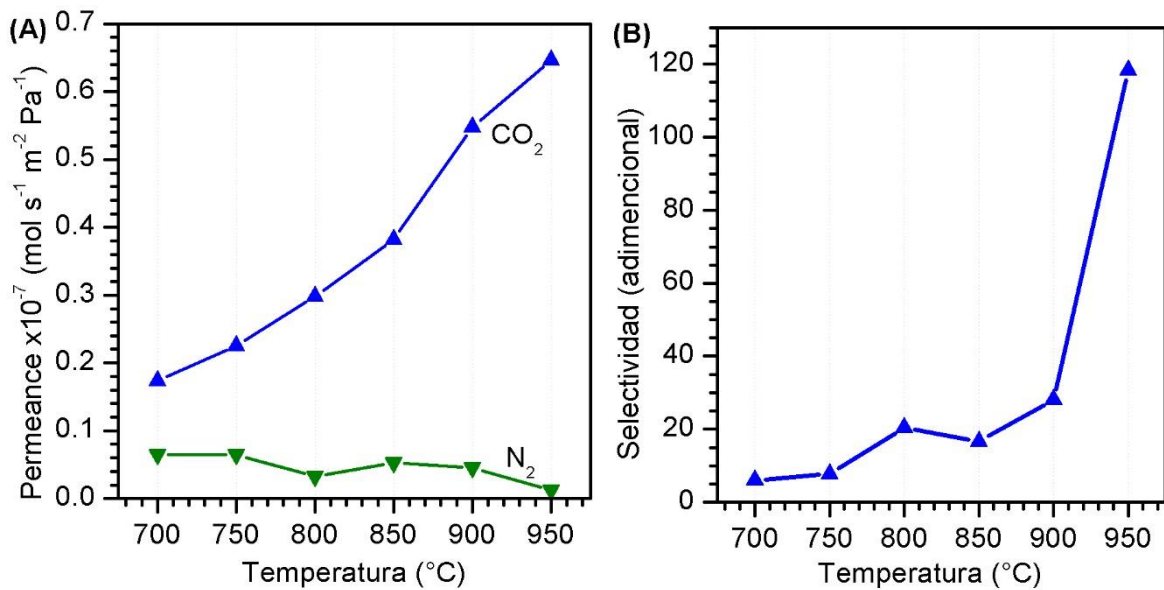


Fig. 4.16. (A) Permeación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, y (B) selectividad de una membrana bifásica densa fabricada con CSO y carbonatos fundidos.

En la Figura 4.16 se observa la permeación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> de la membrana densa fabricada con CSO y carbonatos. Evidentemente, la permeación de dióxido de carbono aumenta con la

temperatura pero la permeación de nitrógeno disminuye. El nitrógeno se difunde por el mecanismo Knudsen, conforme la temperatura aumenta el sello de la membrana se funde hasta lograr un sellado óptimo; por lo que la permeación de nitrógeno se debe principalmente a defectos en el sello o en el volumen de la membrana. Sin embargo, la selectividad de la membrana es al menos de 120, valor relativamente alto comparado con los valores reportados en la Tabla 2.1.

#### **4.5 Conclusiones**

Se sintetizó exitosamente el cerámico CSO, identificándose con una estructura tipo fluorita de CeO<sub>2</sub>, que además presentó estabilidad térmica. La microestructura de los soportes fue modificada utilizando formadores de poro; grafito y NiO como fases sacrificadas. Se observó que la microestructura del soporte cerámico no modificado y modificado con grafito presentaba una forma de tipo ópalo y las muestras modificadas con el NiO mostraron una forma tipo ópalo invertido.

Los soportes modificados sistemáticamente con NiO presentaron mayor valor de la fracción volumen de carbonatos entre tortuosidad  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C$  conforme aumentaba la porosidad debido al aumento del volumen de NiO. Sin embargo, entre el soporte no modificado con  $\varepsilon=30\%$  y el soporte modificado con NiO también con  $\varepsilon=30\%$ , el soporte no modificado presentó mayor  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C$ ; de la misma manera que entre los soportes modificados con grafito y con 40 % de NiO. Lo anterior solo puede significar que la tortuosidad fue afectada negativamente por la microestructura de ópalo invertido de los soportes modificados con NiO, de tal manera que



$\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C$  disminuyó. De hecho, la tortuosidad de los poros de los soportes modificados con NiO fueron mayores entre los soportes de 30 y 40 % de porosidad. Esto afectó la conductividad de los carbonatos fundidos debido a que la porosidad abierta fue infiltrada con ellos. La conductividad parcial de los carbonatos dependió directamente del valor de  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C$ .

De la misma manera que los valores de  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C$  se modificaron debido a los formadores de poro, también el valor de la fracción volumen del óxido entre su tortuosidad  $\left(\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S\right)$ . Se observó que este cociente presentó menor valor para los soportes modificados con NiO, siendo el menor el de mayor porosidad, o bien, el de menor fracción volumen del óxido cerámico. Evidentemente, entre menor fracción de óxido, menor cantidad de portadores de carga. Sin embargo, nuevamente el soporte no modificado con un valor  $(\varphi)_S$  similar al soporte modificado con NiO (30 % vol) mostró mayor valor de  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S$ . De igual manera, el soporte modificado con grafito presentó un mayor valor de  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S$  comparado con el soporte con 40 % vol de NiO. Nuevamente, esto significa que el cambio de microestructura debido a los diferentes formadores de poro cambió la tortuosidad del óxido, de tal manera que la difusión de los portadores de carga se vio disminuida.

La conductividad total para el caso del soporte modificado con NiO (50 % vol) fue directamente proporcional a la conductividad parcial del óxido dado que  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C \sigma_C \gg \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S \sigma_S$ , entonces  $k \approx \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S \sigma_S$ . Para el resto de los casos se observó que  $\left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_C \sigma_C \approx \left(\frac{\varphi}{\tau}\right)_S \sigma_S$  entonces  $k \approx$

$\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\phi}{\tau} \right)_S \sigma_S \right]$ . Cuando la conductividad parcial de los carbonatos es muy grande, la contribución a la conductividad total depende de la conducción iónica del cerámico.

El modelo de permeación propuesto en la sección 4.1 coincide con los resultados de conducción total de las membranas, excepto para la muestra modificada con grafito, la cual presentó una permeación de CO<sub>2</sub> más baja que los soportes modificados con NiO (40 y 30 %vol), aun cuando su conductividad total fue superior. Incluso, a pesar de que la conductividad total de la muestra modificada con NiO (30 %) fue solo 0.5 veces la de la muestra no modificada, se puede observar que sus permeaciones de CO<sub>2</sub> casi son iguales. Este fenómeno se debe atribuir a la microestructura de los carbonatos y del óxido de las membranas, en donde se observa que la muestra modificada con grafito presentó tamaño promedio de poros más grandes que el resto de las muestras, incluso se observó en las imágenes MEB que los poros infiltrados parecían grietas en forma ovalada. Este hecho, implica que la interacción superficial entre el óxido y los carbonatos fundidos disminuye, por lo tanto, decrece la formación de iones carbonatos en el lado de alimentación y la formación de CO<sub>2</sub> en el lado de permeación. En cambio, los soportes modificados con NiO presentan microestructuras homogéneas con tamaños de poros menores lo cual facilitó las interacciones superficiales. De hecho se observó que la energía de activación fue mucho menor para el caso de la muestra con 30 %vol de NiO. De la misma manera la membrana no modificada presentó mayor homogeneidad en la distribución de los carbonatos aunque su energía de activación fue mayor, lo cual se puede atribuir a la forma de las partículas de óxido en la membrana.

Finalmente se observó que las membranas mostraron estabilidad química después de las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, incluso la morfología se mantuvo estable tal como lo muestra en las imágenes MEB. Sin embargo, en el caso de la membrana modificada con grafito se pudo observar que los poros más grandes se vaciaron probablemente debido a las presiones ejercidas y a la disminución de las fuerzas capilares.

## Capítulo 5.

### **Resultados de la fabricación de la membrana bifásica densa a base de la ceria dopada con samario y codopada con estroncio y su efecto en la permeación de CO<sub>2</sub>**

La experimentación es el método menos arrogante para obtener conocimiento. El experimentador hace, humildemente, una pregunta a la naturaleza.

Isaac Asimov

Tal como se mencionó en el Capítulo 2 la conductividad iónica de los cerámicos es primordial para la permeación de CO<sub>2</sub> a través de una membrana bifásica densa, la Figura 2.2 describe esquemáticamente el procesos de separación de CO<sub>2</sub> de una membrana fabricada con un cerámico conductor iónico. Se ha demostrado que el semiconductor CeO<sub>2</sub> dopado presenta alta conductividad iónica [205], [231], tal es el caso de la ceria dopada con samario (CSO) [232], [233]. También se ha estudiado el efecto de los codopantes y se ha concluido que entre más dopantes de diferente tipo mejor será la conducción iónica. Dado que la ceria dopada con samario y codopada con estroncio (CSSO) presenta alta conductividad iónica [211], [234], [235], esta se utilizó en el presente trabajo para fabricar membranas densas.

#### ***5.1 Efecto del dopante en la conductividad total***

La síntesis de los soportes cerámicos de Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (CSO) y Ce<sub>0.80</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (CSSO) se describió en el Capítulo 3, adicionalmente se sintetizó una muestra extra en la cual se

empleó como codopante el neodimio. Para preparar 10g de polvo de  $Ce_{0.82}Sm_{0.09}Nd_{0.09}O_2$  se disolvieron 47.3 mmol de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 5.2 mmol de  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 5.2 mmol de nitrato de neodimio hexahidratado ( $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  99.9% Alfa Aesar) y 57.7 mmol de ácido cítrico en 150ml de agua desionizada; y 57.7 mmol de EDTA y 32 ml de hidróxido de amonio en 150 ml de agua desionizada. Posteriormente, se siguió el procedimiento de síntesis de CSSO descrito en la Sección 3.1.1. Las tres muestras se sinterizaron a 1500 °C y se midió su conductividad total utilizando el método de “4-hilos”.

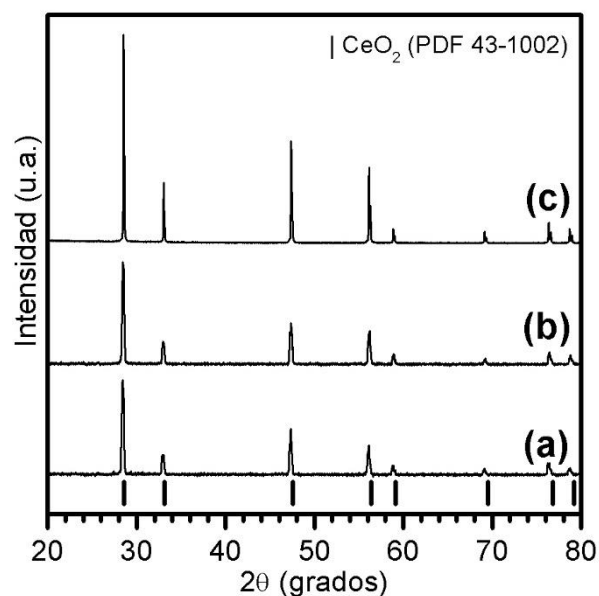


Figura 5.1. DRX de diferentes muestras de ceria dopada con (a) samario, codopada con (b) neodimio y (c) estroncio.

Los diferentes soportes presentaron estabilidad estructural debido a que no se observó la formación de fases secundarias a través del análisis de DRX (Figura 5.1), además, los resultados de conductividad mostraron ligeras diferencias entre las tres estructuras (Figura 5.2).

Los dopantes y codopantes ayudan a generar vacancias que facilitan la movilidad de los iones oxígeno. El  $\text{Sm}^{3+}$  sustituye al  $\text{Ce}^{4+}$  produciendo una deficiencia de carga de 1- en la red cristalina, y para balancear la carga del sistema se genera una vacancia de oxígeno con carga 2+, por cada 2 substituciones de samario. La producción de dichos defectos se puede observar como una reacción química empleando la notación de Kröger-Vink, la cual se presenta en la Ecuación 5.1



De la misma manera los dopantes neodimio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) generan vacancias de oxígeno tal como se ve en las ecuaciones 5.2 y 5.3, respectivamente.



Entre más heterogénea es la distribución de los codopantes, mayor desorden de defectos y consecuentemente mayor difusión de portadores de carga. Este hecho se puede constatar con los resultados de conductividad total.

Los codopantes de Sr y Nd produjeron mayor movilidad de iones a diferencia de la ceria dopada con Sm (Figura 5.2). Además, se puede observar que las energías de activación, calculadas a partir de la pendiente de las curvas de Arrhenius (Figura 5.3), son ligeramente menores para la ceria codopada con Sr y Nd que para la ceria dopada únicamente con Sm, 77.73, 83.43 y 89.64 kJ/mol, respectivamente. Este resultado indica que se requiere menor energía externa para que se lleve a cabo la difusión de los portadores de carga en la ceria codopada con Sr o Nd que la dopada con samario. Debido a que la ceria a alta temperatura es un conductor iónico principalmente [213], [236], [237], la mayor parte de los portadores

de carga son iones oxígeno.

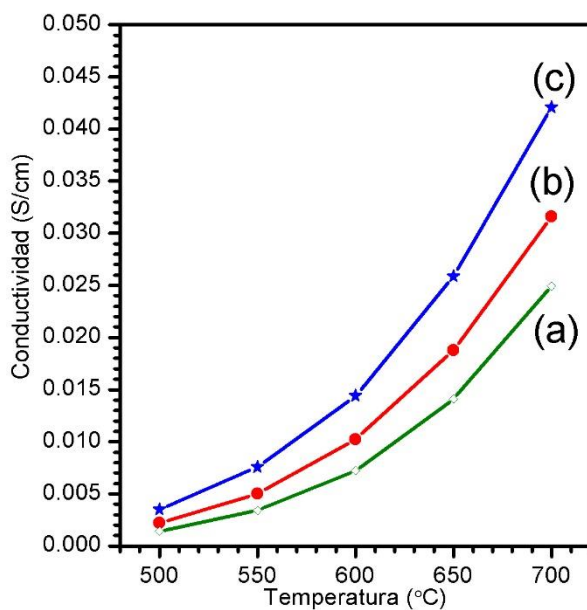


Figura 5.2. Conductividad eléctrica total de diferentes muestras de ceria dopada con (a) samario, codopada con (b) neodimio y (c) estroncio. El Apéndice B muestra la propagación del error en la medición de la conductividad.

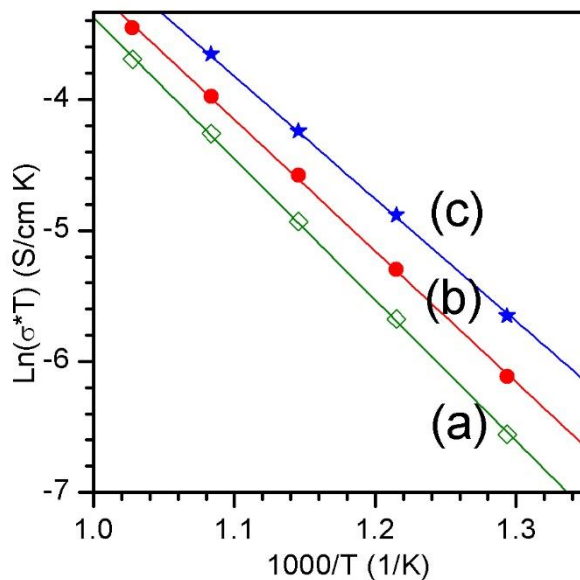


Figura 5.3. Gráficas de Arrhenius. Regresión lineal del logaritmo natural de la conductividad total versus  $1000/T$  de diferentes muestras de ceria dopada con (a) samario, (b) samario y neodimio, (c) samario y estroncio.

Debido a que los resultados de conductividad mostraron que la ceria codopada con Sm y Sr (CSSO) presentó los mejores valores de conductividad, se fabricaron membranas densas utilizando este cerámico, no sin antes realizar un estudio sistemático sobre su estabilidad química y térmica. Dichos resultados se presentan en la siguiente sección, además, se realizó un estudio sobre la modificación microestructural de los poros de CSSO para observar su efecto en la infiltración de carbonatos fundidos y posteriormente en la permeación de CO<sub>2</sub>.

## ***5.2 Modificación de la distribución de poros del soporte de CSSO y su efecto en la fabricación de la membrana densa y en la permeación de CO<sub>2</sub>.***

Además de la conducción iónica como factor limitante en el proceso de separación de CO<sub>2</sub>, también la distribución de poros ha sido determinante, tal como se demostró en el estudio presentado en el Capítulo 4. Dado que la difusión de los iones carbonatos a través de los carbonatos fundidos e infiltrados en el cerámico depende de la tortuosidad y fracción sólida de los carbonatos, el presente capítulo está enfocado en la modificación de la distribución de poros del cerámico por medio del proceso de sinterización a diferentes temperaturas.

### ***5.2.1 Caracterización estructural y microestructural de CSSO***

La Figura 5.4 muestra el patrón de DRX de polvos de la muestra CSSO sintetizada por el método complejo citrato-EDTA y calcinada a 650 °C. Los resultados de DRX muestran la presencia de una fase correspondiente a la estructura tipo fluorita de CeO<sub>2</sub>, los picos de difracción coinciden con la ficha PDF 43-1002. Bajo el límite de detección de DRX no se identificaron fases secundarias. La morfología de la muestra CSSO se observa en las



imágenes de MEB presentadas en la Figura 5.5, donde se pueden observar los resultados del análisis ED-XRF. Las imágenes de microscopía muestran una partícula aproximadamente de  $5\mu\text{m}$ , donde los tamaños promedio de grano son menores a  $10\text{nm}$ .

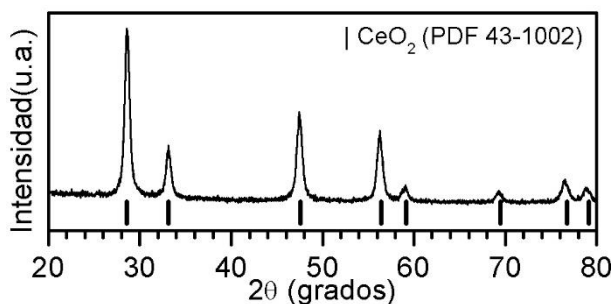


Figura 5.4. DRX de polvos del cerámico CSSO tratado térmicamente a  $650^{\circ}\text{C}$ .

A través de ED-XRF la composición química detectada en la muestra consistió en Ce, Sm, Sr y O; en la Tabla 5-1 se presentan semicuantitativamente los resultados del porcentaje atómico de las especies presentes. Se puede observar que los porcentajes atómicos obtenidos por ED-XRF son muy cercanos a los valores teóricos.

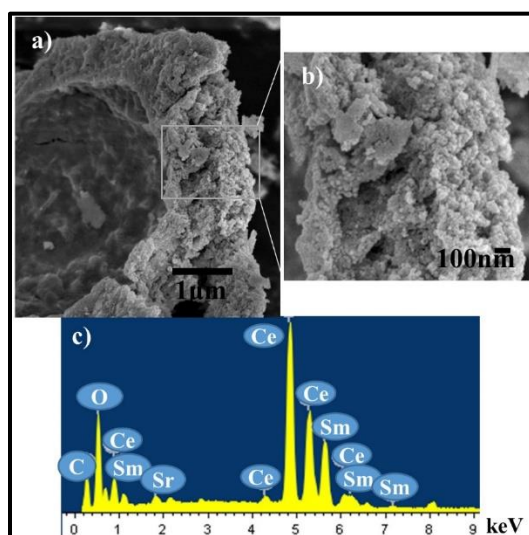


Figura 5.5. a) y b) Imágenes MEB, c) ED-XRF de polvos de CSSO tratados a  $650^{\circ}\text{C}$ .

Debido a que las especies dopantes constituyen la menor composición estequiométrica y que el muestreo de la técnica representa un análisis semicuantitativo, se obtuvo un porcentaje de error grande.

**Tabla 5.1.** Resultados del análisis elemental de la muestra CSSO tratada a 650°C

átomo	% atómico por ED-XRF	% atómico teórico	% error
O	68.35	66.67	2.52
Ce	26.04	26.67	2.36
Sm	4.45	5	11
Sr	1.16	1.67	30.54

En la Figura 5.6 se presentan las curvas de dilatometría del soporte de CSSO calcinado a 650 °C, en atmósferas de aire y CO<sub>2</sub>.

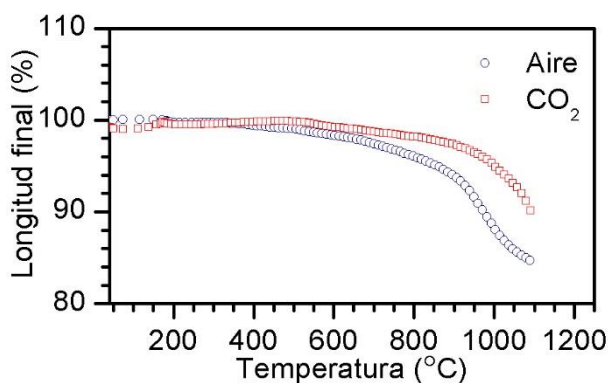


Figura 5.6. Curvas de dilatometría de la muestra CSSO en diferentes atmósferas. La longitud final es la longitud inicial menos el gradiente de contracción.

Este estudio muestra el cambio dimensional de un segmento de soporte en forma de disco como función de la temperatura. Se observa que la contracción del soporte ocurre a partir de

650 y 850 °C en aire y CO<sub>2</sub>, respectivamente. Estas temperaturas marcan el inicio del proceso de sinterización debido a que se da lugar la cohesión de las partículas, de tal manera que se reduce la fracción volumen de la porosidad del soporte y consecuentemente el soporte se contrae.

La Figura 5.7 muestra los patrones de DRX de la ceria dopada con samario y codopada con estroncio (CSSO) después de la síntesis y de la sinterización de los soportes. Dado que no se presentan fases secundarias, se determinó que la muestra CSSO con estructura tipo fluorita es térmicamente estable en atmósfera de aire.

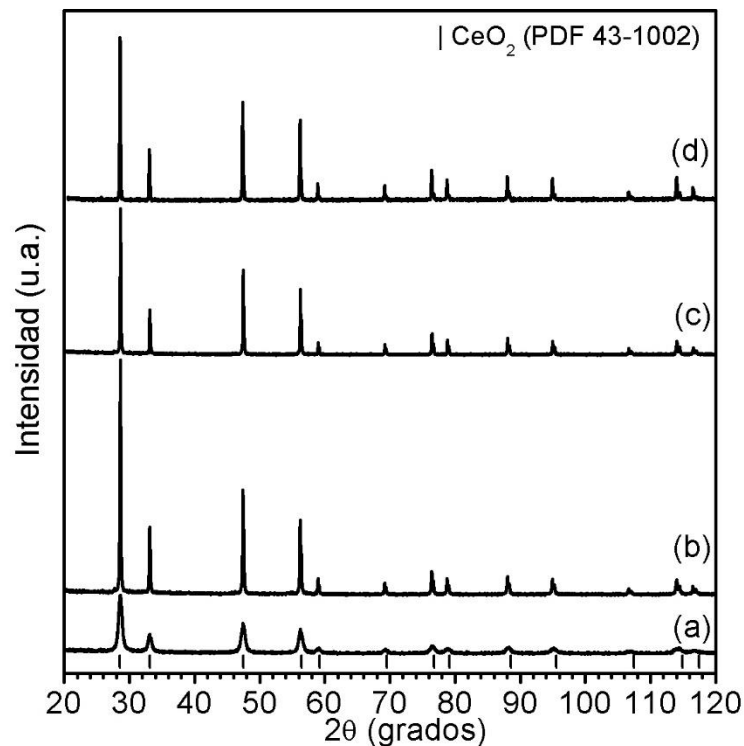


Figura 5.7. Patrones de DRX de los soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas de sinterización (a) 650°C, (b) 900°C, (c) 1000°C y (d) 1100°C.

Además del análisis cualitativo de los patrones de DRX, se llevó a cabo análisis cuantitativos

empleando el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. La Figura 5.8 muestra las curvas típicas del refinamiento, y en la Tabla 5-2 se muestran los resultados cuantitativos de la muestra. Para el patrón modelado se utilizó un sistema cristalino cúbico con parámetro de red  $a=5.41 \text{ \AA}$ , grupo espacial FM-3M (225) y una base atómica definida por los siguientes átomos: Ce y O, cuyas posiciones atómicas en términos de la fracción del parámetro de red son  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,1/2)$ , respectivamente.

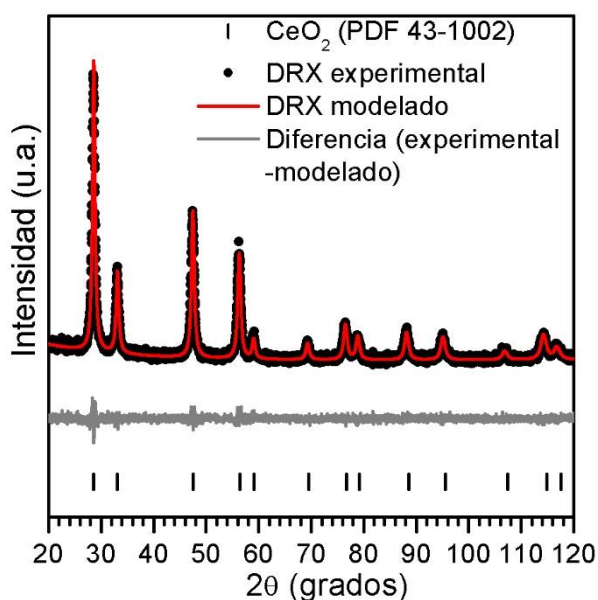


Figura 5.8. Curvas del refinamiento por el método de Rietveld, de la estructura CSSO.

**Tabla 5.2.** Resultados del refinamiento por el método de Rietveld de las muestras CSSO sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temp. de sinterización	Parámetro de red $a$ [ $\text{\AA}$ ]	Tamaño de cristal [nm]	Rwp
650	5.43740	14.573	7.08
900	5.44061	95.70	8.32
1000	5.43944	148.8	9.72

Los resultados del refinamiento por el método de Rietveld muestran que el parámetro de red

de CSSO sinterizado a diferentes temperaturas se mantiene relativamente constante. Lo anterior indica que a pesar de la energía térmica implementada, los dopantes aparentemente se mantienen dentro de los sitios de la red, de tal manera que el sistema cristalino es estable térmicamente. Adicionalmente, se calculó el tamaño promedio de cristal y acorde con la teoría de sinterización este aumentó con la temperatura de 14.573 a 148.8 nm (Tabla 5.2).

### 5.2.2 Pruebas de estabilidad térmica y química de los soportes de CSSO

La Figura 5.9 presenta los resultados del análisis dinámico de termogravimetría en atmósferas de  $N_2$  y  $CO_2$ . Los resultados muestran que en una atmósfera de nitrógeno la muestra pierde aproximadamente un total de 2% en peso y en  $CO_2$  no se observa pérdida significativa de peso.

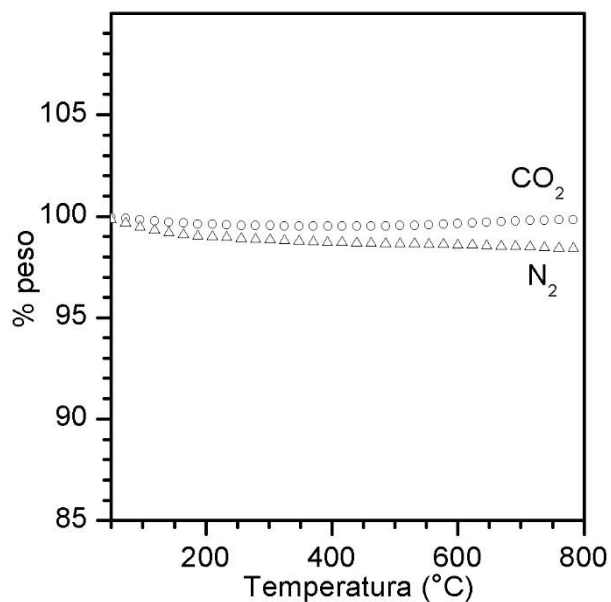


Figura 5.9. Análisis termogravimétrico de CSSO en diferentes atmósferas.

Para el caso de nitrógeno, la mayor pérdida de peso se presenta antes de 200°C, lo cual implica deshidratación y eliminación de carbonatos remanentes generados durante el proceso de combustión. El resultado del análisis termogravimétrico de la muestra en una atmósfera de CO<sub>2</sub> indica que durante las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub> la membrana deberá mostrar estabilidad química.

Las pruebas de estabilidad en CO<sub>2</sub> se realizaron con los soportes sinterizados a diferentes temperaturas, el resultado final fue analizado por DRX (Figura 5.10). Los difractogramas no muestran fases secundarias, solamente la fase cristalina correspondiente a la estructura tipo fluorita del CeO<sub>2</sub>.

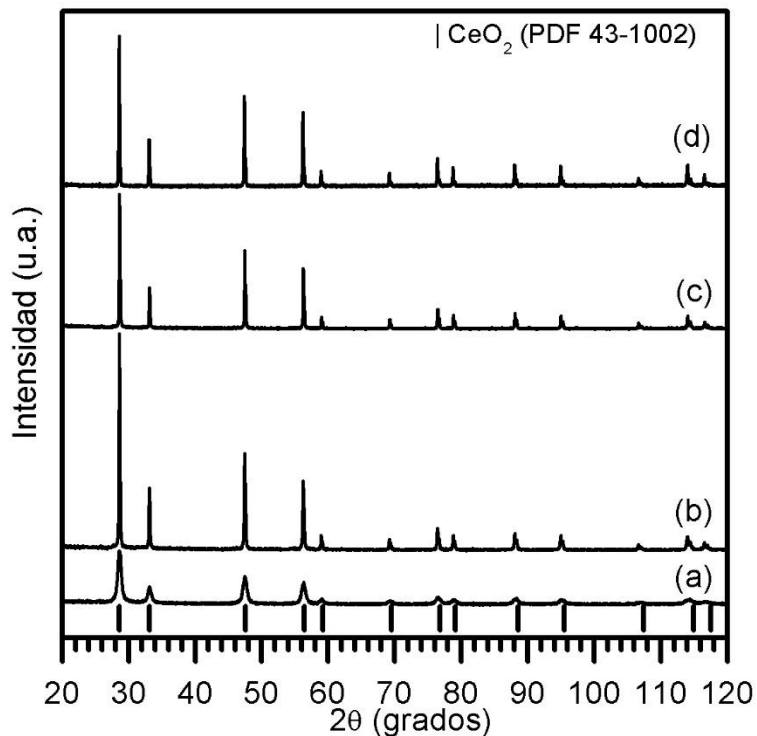


Figura 5.10. Patrones de DRX de CSSO sinterizado a diferentes temperaturas después de la prueba de estabilidad en CO<sub>2</sub> a 900°C/20hrs. Temperaturas de sinterización (a) 650°C, (b) 900°C, (c) 1000°C y (d) 1100°C.

### 5.2.3 Permeación de CO<sub>2</sub>

La Figura 5.11 presenta las imágenes de MEB de los soportes CSSO sinterizados a 900, 1000 y 1100°C. Se puede observar que la porosidad disminuye y el tamaño promedio de grano aumenta significativamente con el aumento de la temperatura de sinterización. Este resultado está de acuerdo con el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, mostrada en la Tabla 5.2.

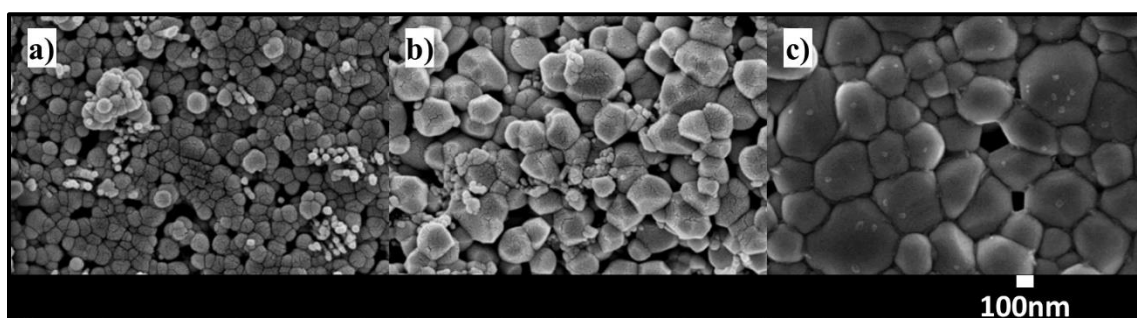


Figura 5.11. Imágenes de SEM de los soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas. a) 900°C, b) 1000°C y c) 1100°C.

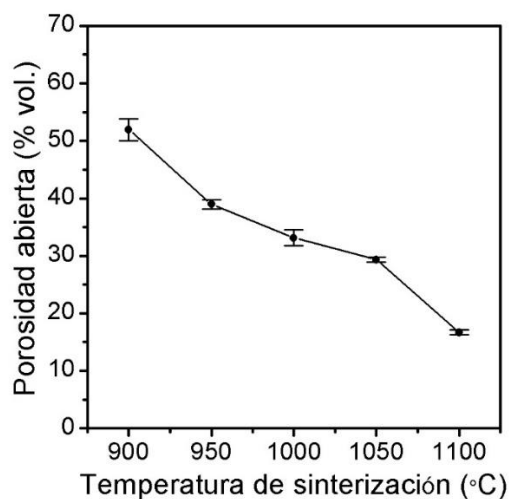


Figura 5.12. Porosidad abierta, por el método de Arquímedes, de los soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas.

La porosidad abierta de los soportes sinterizados a diferentes temperaturas se obtuvo por el método de Arquímedes utilizando nitrógeno líquido, los resultados se muestran en la Figura 5.12. El cálculo de la porosidad abierta muestra que esta disminuye con el aumento de la temperatura de sinterización, congruentemente con las imágenes de MEB de la Figura 5.11.

Adicionalmente, se realizaron las pruebas de permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario, tal como se mostró en la Sección 4.2. La pendiente ( $\beta$ ) y la intersección con el eje de las ordenadas ( $\alpha$ ) de cada ecuación de flujo de las regresiones lineales de la Figura 5.13 se emplearon para calcular  $(\frac{\varepsilon}{\tau})_P$  y  $d_p$  (Ecuaciones 3.5 y 3.6), además se calculó el coeficiente de determinación  $R^2$  para cuantificar la calidad del modelo lineal y la tortuosidad aparente de los poros ( $\tau_p$ ) a partir de la porosidad ( $\varepsilon$ ) calculada por el método de Arquímedes y  $(\frac{\varepsilon}{\tau})_P$  calculada por medio de la permeación de helio (Ecuación 4.4). La tabla 5.3 muestra los resultados calculados.

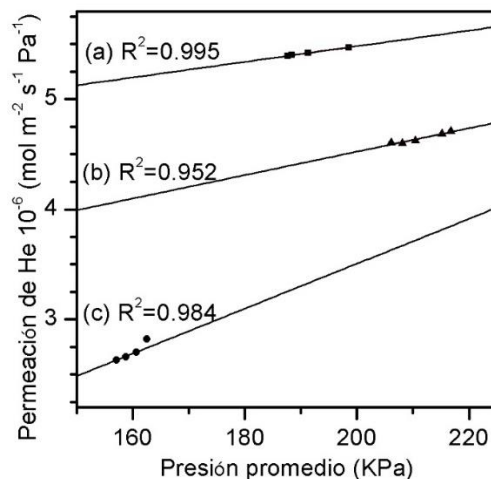


Figura 5.13. Permeación de He versus la presión promedio intermembranal de soportes de CSSO sinterizados a diferentes temperaturas. (a) 950°C, (b) 1000°C y (c) 1050°C.  $R^2$  es el coeficiente de determinación del modelo lineal.



**Tabla 5.3.** Resultado del análisis de regresión lineal de las gráficas de permeación de He vs. presión promedio de los soportes de CSSO

Temperatura de sinterización (°C)	$\alpha$ (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>	d <sub>p</sub> (nm)	$\frac{\epsilon}{\tau}P$	$\epsilon$	$\tau_p$
950	4.0609E-06	7.100E-12	0.995	457	0.1055	0.39	3.7
1000	2.3981E-06	1.063E-11	0.952	1160	0.0246	0.34	13.8
1050	1.5354E-0.6	1.123E-11	0.984	1601	0.0136	0.31	>>1

También se empleó el método de termoporometría mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido para calcular el tamaño de poro promedio en el intervalo de los mesoporos, la Figura 5.14 muestra los análisis diferenciales y la Tabla 5.4 los resultados del cálculo del tamaño promedio de poro.

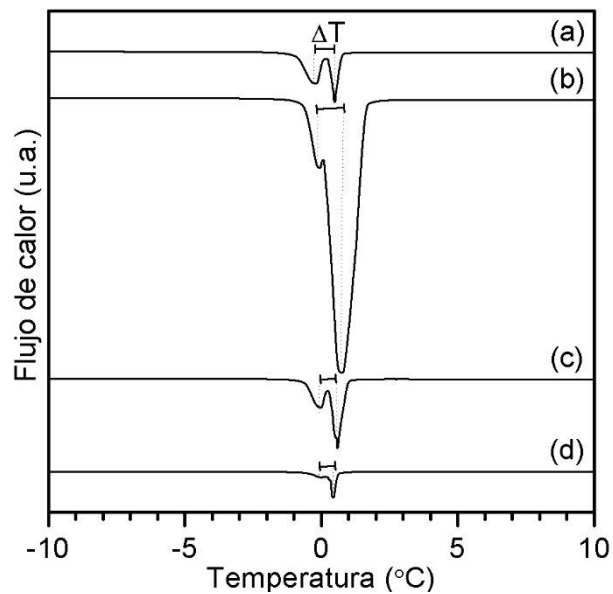


Figura 5.14. Análisis de calorimetría diferencial de barrido de soportes CSSO sinterizados a diferentes temperaturas. (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1050°C y (d) 1100°C

Los resultados de permeación de helio y el análisis de termoporometría muestran que el diámetro promedio de poro aumenta con la temperatura de sinterización; de acuerdo con la literatura y la teoría de sinterización, la cohesión y difusión de las partículas cierran en primer

lugar los poros pequeños, esto se debe a que la energía de cohesión requerida es menor que entre partículas que se encuentran a mayor distancia.

**Tabla 5.4.** *Tamaño promedio de poro por la técnica de termoporometría.*

<b>Temperatura de sinterización (°C)</b>	<b>Diámetro promedio del poro (nm)</b>
<b>900</b>	99.48
<b>1000</b>	110.34
<b>1100</b>	147.32

El hecho de que el tamaño promedio de poro sea mucho mayor utilizando la ecuación de flujo viscoso que la termoporometría por calorimetría, se debe a que las transiciones de estado del agua en el último caso se dan dentro del orden de los mesoporos y la ecuación de flujo viscoso modela el fluido dentro del orden de los macroporos.

En la Tabla 5.3 se observa que la tortuosidad aumenta con la temperatura de sinterización, lo anterior implicaría que se obtendrá un camino más sinuoso y por lo tanto el proceso de infiltración de carbonatos fundidos tomaría más tiempo. Además, la difusión de los iones carbonato a través de los carbonatos fundidos se podría ver afectada así como también la permeación de CO<sub>2</sub>, de la misma manera como se observó con las muestras CSO modificadas con NiO en el capítulo anterior.

Finalmente, para estudiar el efecto de la microestructura de los poros del soporte CSSO en la permeación de CO<sub>2</sub>, se procedió a fabricar las membranas bifásicas densas CSSO-(Li<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>)CO<sub>3</sub>. La Figura 5.15 muestra la superficie y la sección transversal de una membrana fabricada por infiltración directa de carbonatos fundidos. Las regiones oscuras

corresponden a los carbonatos y las brillosas al cerámico, de acuerdo al coeficiente de dispersión de electrones [238]. Comparando con los soportes porosos mostrados en la Figura 5.11, se observa que los poros han sido infiltrados y aparentemente se ha obtenido una membrana densa.

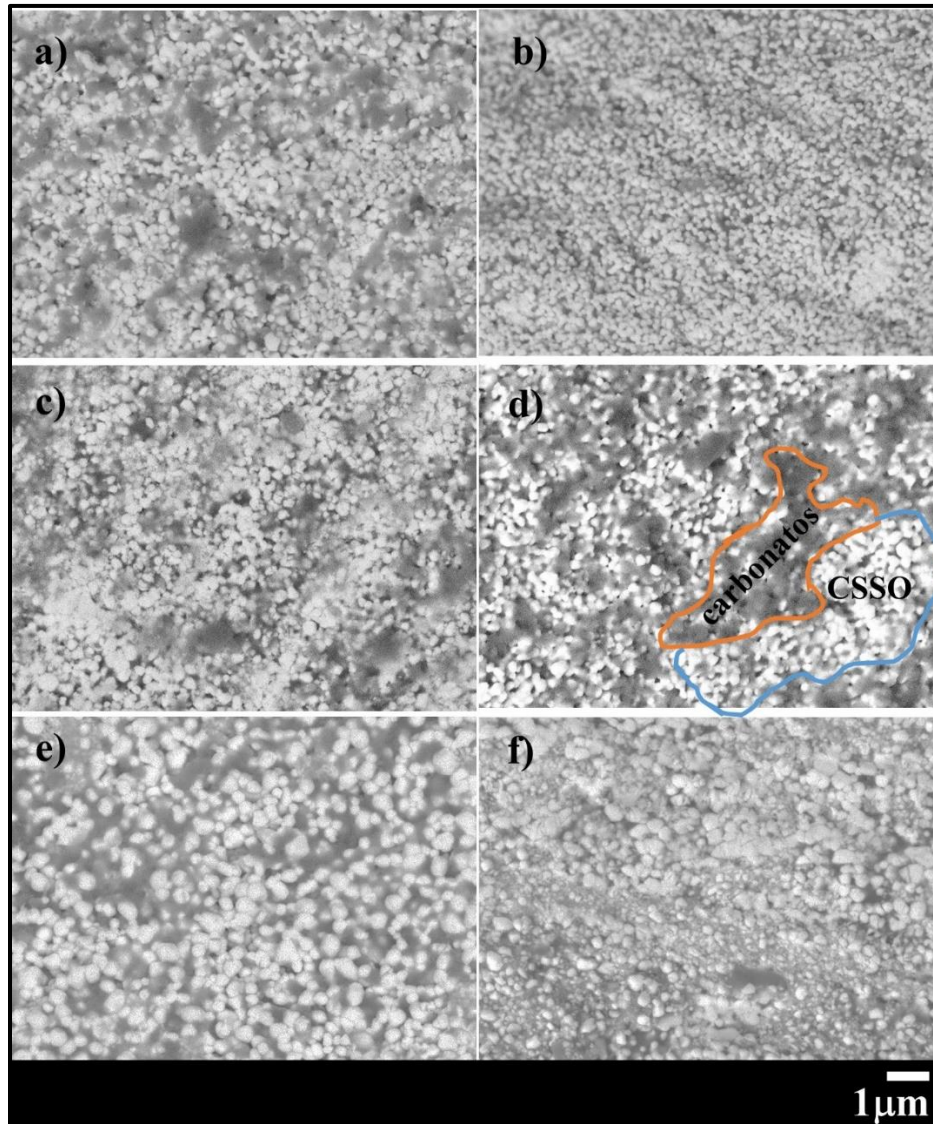


Figura 5.15. Imágenes MEB de las membranas densas sinterizadas a diferentes temperaturas y fabricadas por infiltración directa de carbonatos fundidos. La columna izquierda corresponde a la sección superficial y la derecha a la transversal. a) y b) 950°C, c) y d) 1000°C, e) y f) 1050°C.

La Figura 5.16 presenta los resultados de permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas bifásicas densas fabricadas con soportes CSSO sinterizados a 950, 1000 y 1050 °C. Los experimentos se realizaron entre 700 y 900°C, además se utilizó una mezcla de gas de alimentación de CO<sub>2</sub>/He con presiones parciales de  $P'_{CO_2}=P'_{He}=0.15$  y gas de arrastre de nitrógeno  $P'_{N_2}=0.70$ , en un flujo total de 100ml/min. Como gas de arrastre en el lado de permeación se empleó 100ml/min de N<sub>2</sub>. Los resultados muestran que la permeación de CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura de operación, lo cual indica que el mecanismo de separación es un proceso de activación térmica, tal como se discutió en el capítulo anterior. A 900 °C se presenta una máxima permeación de  $3.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  para la membrana sinterizada a 1050 °C y la menor permeación de  $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  para la membrana sinterizada a 950 °C.

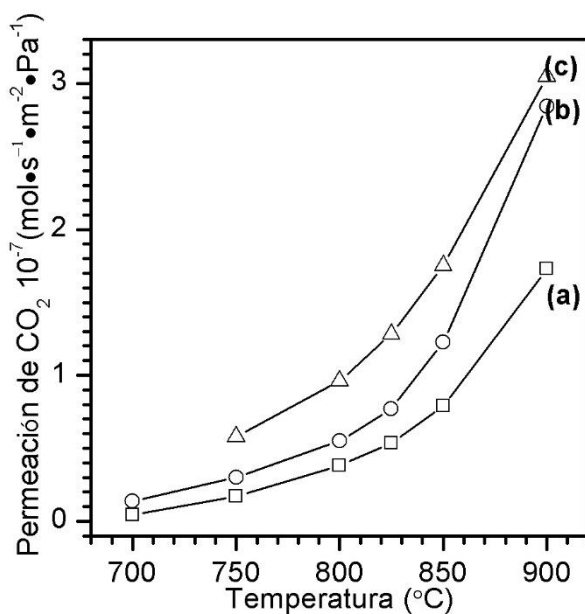


Figura 5.16. Permeación de CO<sub>2</sub> vs Temperatura de operación de las membranas fabricadas a diferentes temperaturas de sinterización. (a) 950°C, (b)1000°C y (c)1050°C. El Apéndice B el error de la medición de permeación de CO<sub>2</sub>.

Las energías de activación de las membranas (Tabla 5.5) fueron calculadas graficando el

logaritmo natural de la permeación versus el inverso de la temperatura de operación en unidades absolutas. Posteriormente, se realizó una regresión lineal correspondiente a la curva de Arrhenius (Figura 5.17). Finalmente, se calculó la pendiente que es directamente proporcional a la energía de activación.

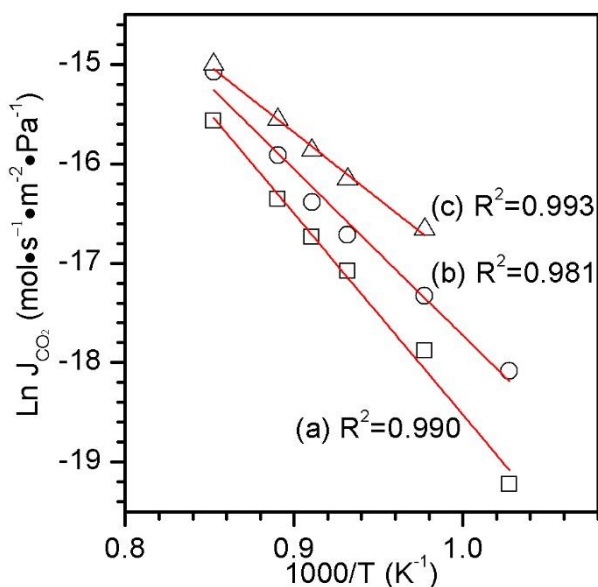


Figura 5.17. Regresiones lineales de Arrhenius a partir del logaritmo natural de la permeación de  $\text{CO}_2$  versus el inverso de la temperatura de operación de diferentes membranas fabricadas a diferentes temperaturas de sinterización (a)  $950^\circ\text{C}$ , (b)  $1000^\circ\text{C}$  y (c)  $1050^\circ\text{C}$ .  $R^2$  es el coeficiente de determinación del modelo lineal.

**Tabla 5.5.** Energías de activación a partir de las curvas de Arrhenius de la Figura 5.17

Temperatura de sinterizado ( $^\circ\text{C}$ )	Energía de activación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
950	168.20
1000	139.06
1050	110.97

Comparando las energías de activación obtenidas a partir de la permeación de  $\text{CO}_2$  (Figura 5.17) y de la conductividad total de CSSO (Figura 5.3), se puede observar que dicha energía es menor para el segundo caso. Lo anterior significa que el mecanismo de separación de  $\text{CO}_2$

de una membrana densa a través de la difusión de iones  $O^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  se ve afectado por la fracción sólida y la tortuosidad de los carbonatos y evidentemente del cerámico, dado que su distribución espacial fue modificada por el proceso de sinterización.

La Figura 5.18 muestra los resultados de permeación de  $CO_2$  y He de la membrana sinterizada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , con lo cual se puede calcular la selectividad de la membrana, dicha selectividad es de al menos 215.

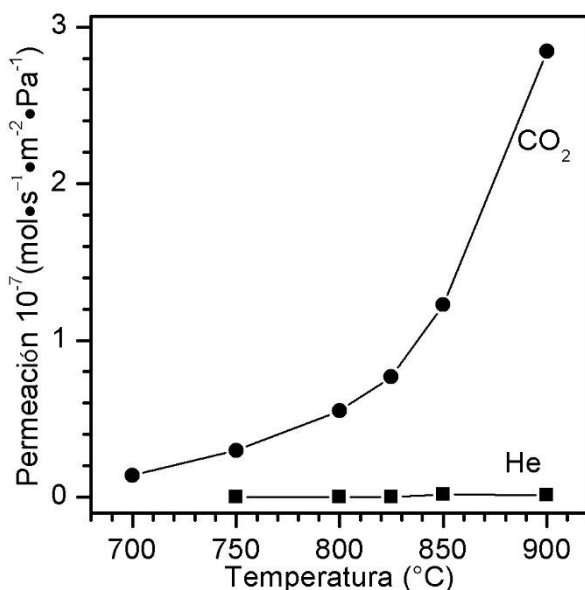


Figura 5.18. Permeación de  $CO_2$  y He en función de la temperatura de operación de la membrana fabricada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . El Apéndice B muestra el error de la medición de permeación de ambos gases.

La permeación de He se atribuye principalmente a la difusión por el mecanismo de Knudsen a través de las grietas en el sello cerámico. De hecho teóricamente una fracción de la permeación de  $CO_2$  se atribuye al mismo mecanismo pero la corrección se realiza restándole 0.3 veces la permeación de He, lo anterior se debe a los siguientes cálculos matemáticos a partir de la ecuación por difusión Knudsen.

$$J_{He} = \frac{4r\varepsilon}{3} \left( \frac{2RT}{\pi m_{He}} \right)^{1/2} \frac{P'_{He} - P''_{He}}{lRT} \quad (5.4)$$

$$J_{CO_2} = \frac{4r\varepsilon}{3} \left( \frac{2RT}{\pi m_{CO_2}} \right)^{1/2} \frac{P'_{CO_2} - P''_{CO_2}}{lRT} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{J_{CO_2}}{J_{He}} &= \left( \frac{1}{m_{CO_2}} \right)^{1/2} \frac{P'_{CO_2} - P''_{CO_2}}{P'_{He} - P''_{He}} = \left( \frac{m_{He}}{m_{CO_2}} \right)^{1/2} \frac{\Delta P_{CO_2}}{\Delta P_{He}} \\ &= \left( \frac{4}{44} \right)^{1/2} \frac{\Delta P_{CO_2}}{\Delta P_{He}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$J_{CO_2} = 0.3015 J_{He} \frac{\Delta P_{CO_2}}{\Delta P_{He}} \quad (5.7)$$

$$J^*_{CO_2} = 0.3015 J^*_{He} \quad (5.8)$$

En donde,

J: flujo [mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

m: peso molecular

ε: porosidad

R: radio promedio del poro

l: longitud promedio del poro

P' y P'' son las presiones parciales de las especies en el lado de alimentación y permeación respectivamente.

### ***5.3 Efecto de la modificación superficial de las membranas densas CSSO-carbonatos***

Dado que se busca la formación de iones carbonatos a través de la reacción entre el CO<sub>2</sub> y los iones oxígeno de la red cristalina del cerámico (Ecuación 2.1), se consideró incrementar

la densidad de iones oxígeno a través de la reacción del oxígeno del gas de alimentación con las vacancias y electrones del cerámico. La densidad extra de electrones se proporcionó por medio de partículas de oro impregnadas en la superficie de la membrana. La formación de iones oxígeno en principio incrementaría la formación de iones carbonatos y en consecuencia la permeación de  $\text{CO}_2$ , tal como se describió en el mecanismo de permeación de  $\text{CO}_2$  utilizando conductores electrónicos y  $\text{O}_2$  en la mezcla del gas de alimentación (Ecuación 2.4). Para este experimento se depositó una capa de oro-paladio en la superficie de la membrana mediante la deposición con un evaporizador de vacío. Además, la prueba se realizó utilizando las siguientes presiones parciales:  $P_{\text{CO}_2}=0.15$ ,  $P_{\text{O}_2}=0.06$  y  $P_{\text{He}}=0.15$  y gas de arrastre de nitrógeno  $P_{\text{N}_2}=0.64$ , en un flujo total de 100ml/min. Como gas de arrastre en el lado de permeación se empleó 100ml/min de  $\text{N}_2$ . Los resultados de la prueba se muestran en la Figura 5.19, y al igual que el caso anterior la permeación de la membrana modificada superficialmente se comparó con la membrana sinterizada a 1050 °C.

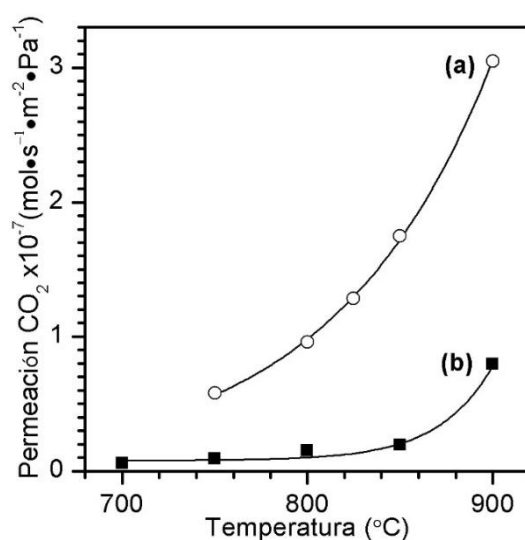


Figura 5.19. Permeación de  $\text{CO}_2$  versus temperatura de operación de las membranas fabricadas a 1050°C (a) y (b) modificada superficialmente con una capa de oro-paladio. El Apéndice B muestra el error de la medición de permeación de  $\text{CO}_2$ .



Los resultados muestran que la permeación de CO<sub>2</sub> se vio afectada por el depósito superficial de las partículas de oro-paladio. Analizando la Ecuación 4.2, sobre la reacción entre el O<sub>2</sub> y el cerámico, se puede observar que en el presente caso la capa metálica obstruyó la interacción entre el O<sub>2</sub> y las vacancias del cerámico lo cual se vio reflejado en la disminución de la permeación de CO<sub>2</sub> (Figura 5.22). De la misma manera el CO<sub>2</sub> no reaccionó en su totalidad con los oxígenos de la red debido a que había la presión parcial de O<sub>2</sub> en el lado de alimentación era mayor que en el lado de permeación, por lo que los iones oxígenos se difundirían hacia el lado de permeación, además de que la capa metálica también obstruyó la interacción entre el CO<sub>2</sub> y el cerámico.

#### ***5.4 Conclusiones***

Se sintetizó el cerámico CSSO por medio del método EDTA-citrato precursor, se obtuvo la fase pura tipo fluorita de CeO<sub>2</sub>. Se encontró que las propiedades intrínsecas de conductividad total mejoraron con la adición del codopante de Sr<sup>2+</sup>, comparado con la ceria dopada con samario. Además, se realizaron pruebas de estabilidad térmica y química en CO<sub>2</sub>, encontrándose que el CSSO es estable a altas temperaturas y en atmósferas 100 % de CO<sub>2</sub>. Lo anterior conlleva a la fabricación de membranas densas bifásicas, en donde el CSSO fue usado como soporte conductor de iones oxígeno y las porosidades del soporte se infiltraron con carbonatos fundidos para densificar la membrana. Se modificó la membrana por medio de la sinterización del soporte y posteriormente se observó el efecto del cambio de la distribución de poros en la infiltración de carbonatos y consecuentemente en la permeación de CO<sub>2</sub>. De las tres membranas fabricadas (950, 1000 y 1050 °C), la de mayor temperatura de sinterización presentó la mayor tortuosidad de poros y en consecuencia de carbonatos

fundidos, a pesar de lo anterior esta membrana mostró la mejor permeación de  $\text{CO}_2$ . Tal como se vio en el capítulo 4, el proceso de permeación de  $\text{CO}_2$  consiste de una enorme complejidad de factores, pues depende de la fracción volumen del cerámico, de los carbonatos y de las condiciones de operación. En este caso evidentemente la fracción volumen del cerámico afectó considerablemente los valores de permeación. Como se vio en el capítulo 4 para el caso específico de CSO modificada con NiO, a mayor porosidad menor conductividad total. En el presente caso, la membrana con menor porosidad fue la sinterizada a  $1050^\circ\text{C}$  y consecuentemente la que presentaría mayor conductividad total. Finalmente, debido a que este es el factor limitante cuando la conductividad de los carbonatos es muy grande, como resultado se tiene una mayor difusión de iones oxígeno y mejor interacción superficial para la formación de iones carbonatos.

Finalmente, se observó que la incorporación de la capa metálica en la región de alimentación no favoreció la formación de iones oxígeno, por lo que tampoco se vio beneficiada la formación de iones carbonatos. La capa metálica obstruyó la interacción entre las vacancias del cerámico y el  $\text{O}_2$  del gas de alimentación, de la misma manera redujo la reacción superficial entre el  $\text{CO}_2$  y los iones oxígeno de la red cristalina.

## Capítulo 6.

### Resultados de la fabricación de membranas densas a base del composito



A veces, el replanteamiento de un problema es más decisivo que el hallazgo de la solución, que puede ser un puro asunto de habilidad matemática o experimental. La capacidad de suscitar nuevas cuestiones, nuevas posibilidades de mirar viejos problemas, requiere una imaginación creativa y determina los avances científicos auténticos.

Albert Einstein

Como se estipuló en el Capítulo 2, una membrana densa fabricada a base de un metal permea selectivamente  $\text{CO}_2$  debido a la interacción entre los electrones del metal y oxígeno del gas de alimentación (Ecuación 2.5). Posteriormente, los iones oxígeno formados reaccionan con el  $\text{CO}_2$  para finalmente obtener como producto iones carbonatos. Por otro lado, también se habló de un óxido cerámico conductor mixto el cual combina dos mecanismos para la permeación de  $\text{CO}_2$ , los iones oxígeno de la red reaccionan con el  $\text{CO}_2$  (Ecuación 2.2), mientras que las vacancias y los electrones del cerámico reaccionan con el oxígeno del gas de alimentación para formar iones oxígeno (Ecuación 2.3) que reaccionan con el  $\text{CO}_2$  y finalmente formar iones carbonato (Ecuación 2.4).

Las perovskitas han sido los conductores mixtos más empleados para este tipo de membranas, sin embargo se ha demostrado que estas son inestables en atmósferas con bajas presiones parciales de oxígeno. Por ese motivo, en el presente capítulo se propone el uso de un composito formado por la fase fluorita (conductora iónica  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  (CSO)) y la

perovskita ( $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$ )( $\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ ) $\text{O}_3$  (SSAF) (conductor mixto). La perovskita se adicionó en menor porcentaje, para mejorar la permeación de  $\text{CO}_2$  debido a las propiedades intrínsecas de conductores iónicos de ambos componentes. Adicionalmente, se realizó un estudio incorporando oxígeno en el gas de alimentación para aprovechar la densidad electrónica de la perovskita y formar iones oxígeno que reaccionen con el  $\text{CO}_2$  para aumentar la formación de iones carbonatos y, consecuentemente, la permeación de  $\text{CO}_2$ . Este composito ha sido utilizado para separar selectivamente  $\text{O}_2$  debido a que presenta alta conductividad de iones oxígeno, en el presente estudio se ha aprovechado dicha propiedad intrínseca para fabricar una membrana densa bifásica para separar selectivamente  $\text{CO}_2$ .

### ***6.1 Caracterización estructural y microestructural del composito CSO-SSAF***

El composito se sintetizó por el método EDTA-citrato precursor, siguiendo dos rutas de síntesis (Figura 6.1). Para formar el composito por molienda, primero se obtuvieron las fases puras por separado, estas fueron identificadas como la fase tipo fluorita de  $\text{CeO}_2$  (PDF 43-1002) y la perovskita  $\text{SrFeO}_3$  (PDF 28-1227), tal como se observa en los patrones de difracción de la Figura 6.2. De la misma manera, se identificaron las mismas dos fases en el composito obtenido por molienda. En ningún caso se identificaron fases secundarias, a reserva del límite de detección de la técnica de DRX. El porcentaje en peso utilizado para la síntesis del composito fue 25 y 75% para SSAF y CSO, respectivamente: El uso de esta composición química implicó que los picos de difracción de la perovskita fueran menos intensos relativamente a los picos de difracción de la fluorita, además de que el pico de difracción más intenso de SSAF (220) se traslapa con el pico de difracción (200) de la fluorita. Sin embargo, es evidente la presencia de la perovskita después de la molienda de

alta energía debido a la identificación de los planos (211), (002) y el aumento de la intensidad relativa de (200) de la fluorita.

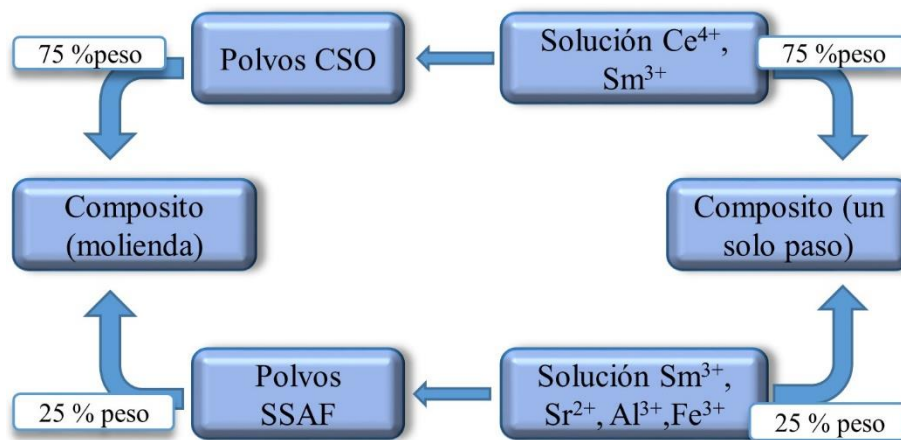


Figura 6.1. Representación esquemática de los dos procesos de síntesis del compuesto.

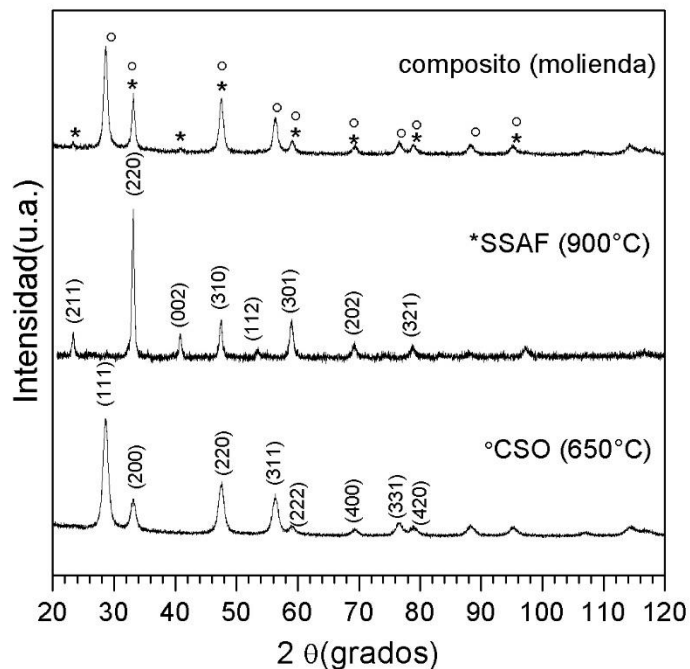


Figura 6.2. DRX de las muestras puras de CSO y SSAF obtenidas por el método EDTA-citrato, y de la muestra compósito obtenida por molienda. Picos de difracción de la (\*) perovskita (PDF 28-1227) y la fase (o) fluorita (PDF43-1002).

De la misma manera, se identificaron ambas fases al analizar el producto de la síntesis del compuesto en un solo paso, aunque la fase tipo perovskita sólo se observó claramente después del proceso de calcinación a 900 °C (Figura 6.3). Lo anterior se debe a que el proceso de cohesión de partículas de la perovskita requirió más energía para la formación de cristales suficientemente grandes para ser perceptibles por DRX. Sin embargo, dependiendo de la vía de síntesis se presentaron ciertas diferencias entre la muestra de mezcla y de un solo paso. En ese sentido, se llevó a cabo un estudio cuantitativo utilizando la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

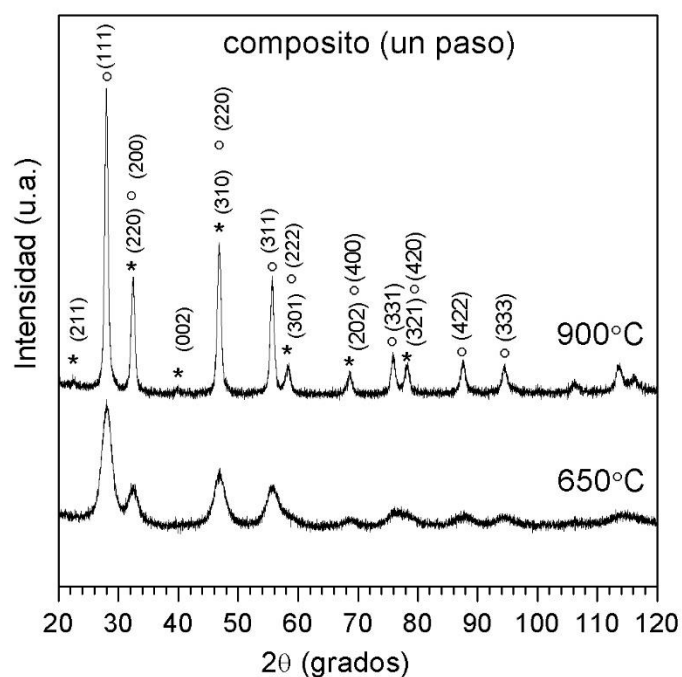


Figura 6.3. DRX del compuesto sintetizado por EDTA-citrato precursor en un solo paso obtenido a diferentes temperaturas. Picos de difracción de la (\*) perovskita (PDF 28-1227) y la fase (o) fluorita (PDF43-1002).

La estructura tipo fluorita CSO fue modelada con un sistema cúbico con grupo espacial FM3M (225) y la estructura tipo perovskita también con un sistema cúbico con grupo espacial PM-3M (221). La tabla 6.1 muestra la cristalografía inicial empleada para modelar

las fases cristalinas refinadas.

**Tabla 6.1.** Cristalografía inicial para el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

	Grupo espacial	Parámetros de red a(Å)	Posiciones atómicas			
			Átomo (sitio Wyckoff) / occ	x (fracc.)	y (fracc.)	z (fracc.)
<b>CSO</b>	FM-3M (225)	5.4110	O (a) 1	½	½	½
			Ce/Sm (c) 0.85/0.15	0	0	0
<b>SSAF</b>	PM-3M (221)	3.856	Sr/Sm (b) 0.6/0.4	½	½	½
			Fe/Al (a) 0.3/0.7	0	0	0
			O (d) 1	0	0	½

Los resultados del refinamiento se observan en la tabla 6.2, estos incluyen los parámetros de red y el volumen de la celda unidad del composito obtenido por molienda, un solo paso y de las fases puras. Además, se incluye el porcentaje en peso de las fases presentes en los dos compositos.

**Tabla 6.2.** Resultados del refinamiento por el método de Rietveld.

	Un paso	Molienda	Fase pura CSO (900°C)	Fase pura SSAF (900°C)
<b>CSO</b>	<i>Rwp</i> (%)	5.64	5.69	7.49
	$\chi^2$	1.10372	1.1201	1.2442
	<b>a</b> (Å)	5.4371(5)	5.4310(6)	5.4310(1)
	<b>Vol. celda</b> (Å <sup>3</sup> )	160.73(4)	160.19(5)	160.19(1)
	<b>wt %</b>	80(1)	73(2)	100
<b>SSAF</b>	<b>a</b> (Å)	3.873(1)	3.8404(7)	--
	<b>Vol. celda</b> (Å <sup>3</sup> )	58.10(5)	56.64(3)	--
	<b>% peso</b>	20(1)	27(2)	100

Los resultados no muestran diferencias remarcables entre la celda unidad de CSO de las tres diferentes muestras (menos del 0.11 %). Esto significa que el dopante  $\text{Sm}^{3+}$  no fue afectado por la vía de síntesis. Sin embargo, el parámetro de red de SSAF exhibe ligeras diferencias entre la muestra de un solo paso y la de molienda. Se puede observar que el volumen de la celda disminuyó 0.35 % para la muestra de molienda y 2.22 % para la muestra de un solo paso, con relación a las fases puras. En el segundo caso (molienda), muchos cationes están envueltos en el proceso de formación del sólido inorgánico, por lo que la evolución de la estructura es mucho más compleja. Sin embargo, lo anterior se puede explicar considerando que la dimensión promedio del parámetro de red ha sido afectada por las sustituciones atómicas de las especies en los sitios A y B de la perovskita. Para el caso de la muestra de molienda, el cambio de volumen fue despreciable contrario a la muestra de un paso, en el último caso el aumento del volumen se atribuye a que los cationes más grandes fueron energéticamente favorecidos pues el  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$ ) sustituyó al  $\text{Al}^{3+}$  ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.5 \text{ \AA}$ ) y el  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.13 \text{ \AA}$ ) al  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r_{\text{Sm}^{3+}} = 0.96 \text{ \AA}$ ). Respecto al porcentaje en peso de las fases de los compositos, se presentó una diferencia del 5 % en la muestra de un paso y para la muestra de mezcla no hubo diferencias remarcables, con respecto a la composición teórica del composito. En el caso de un solo paso, el porcentaje de SSAF fue menor que el teórico debido a su formación en pequeñas partículas durante el proceso de nucleación. Por lo tanto, esas pequeñas partículas de SSAF fueron imperceptibles por la técnica de DRX.

Las imágenes de MEB (Figura 6.4) muestran el efecto del método de síntesis, de las fases puras y los compositos, en la distribución de las partículas. La muestra de CSO presenta la aglomeración de pequeñas partículas y la formación de placas de alrededor de 6  $\mu\text{m}$ . Por otro



lado, se pueden observar partículas de 2  $\mu\text{m}$  en la muestra SSAF. En cuanto a los compositos, la muestra por molienda muestra una distribución heterogénea de tamaño de partículas y aunque la molienda fue de alta energía aún se pueden apreciar partículas de alrededor de 5  $\mu\text{m}$ . En contraparte, la muestra de un paso exhibe una distribución de tamaño más homogénea, donde se observan partículas menores a 2  $\mu\text{m}$ , aunque aún hay algunas partículas en forma de placa como en el caso de la muestra CSO pura.

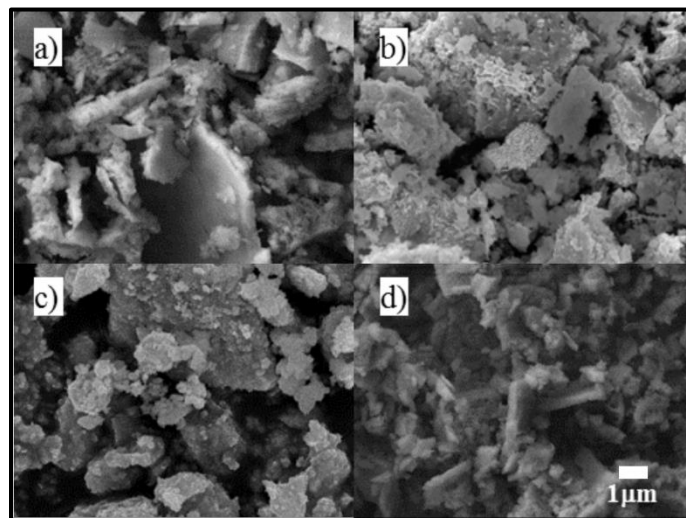


Figura 6.4. Imágenes MEB de los polvos cerámicos; a) CSO, b) SSAF, c) compuesto por molienda y d) compuesto en un paso.

La estabilidad y compatibilidad de las fases CSO y SSAF en los compositos fue estudiada a altas temperaturas, las temperaturas de tratamiento se determinaron a través de las curvas de dilatación obtenidas en atmósfera de aire entre 40 y 1200  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 6.5). El cambio dimensional en las cuatro muestras se observa a partir de 900 $^{\circ}\text{C}$ , lo cual implica el inicio del proceso de sinterización debido a que la cohesión de las partículas comienza a disminuir la porosidad del soporte y en consecuencia a contraer la muestra. Entre las dos muestras puras, SSAF presenta mayor contracción que CSO, mientras que entre los compositos, la muestra

sintetizada por un paso presentó menor contracción que la dilatometría para la muestra de molienda. Evidentemente la ruta de síntesis cambió las propiedades de cohesión y difusión de partículas entre las fases de los compositos.

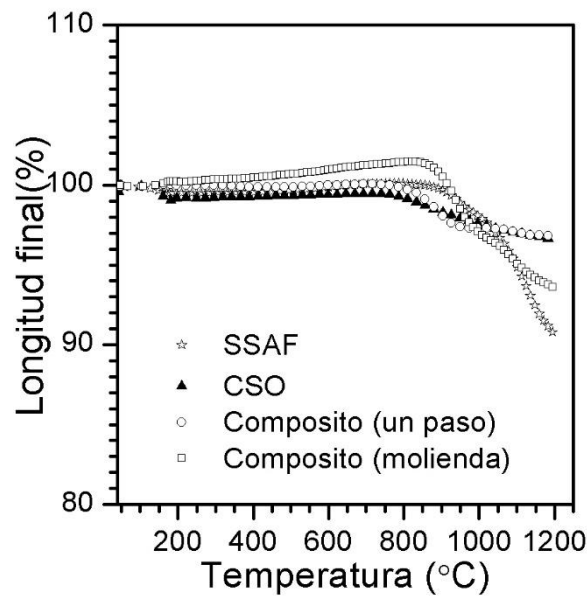


Figura 6.5 Curvas de dilatometría de los compositos y las fases puras.

Después de los tratamientos térmicos a 900, 1000 y 1100 °C los productos fueron analizados por medio de DRX. Los patrones de la muestra de un paso (Figura 6.6-a) no muestran picos correspondientes a fases secundarias, lo cual indica que este composito es estable y sus componentes son compatibles entre ellos. Sin embargo, el composito sintetizado por molienda de alta energía no presenta estabilidad térmica a altas temperaturas debido a que los DRX muestran impurezas de SmO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 6.6-b). Estos difractogramas fueron analizados por el método de Rietveld, por lo que se estudió el efecto de la temperatura de sinterización en los parámetros de red y el porcentaje en peso de CSO y SSAF de los dos compositos.

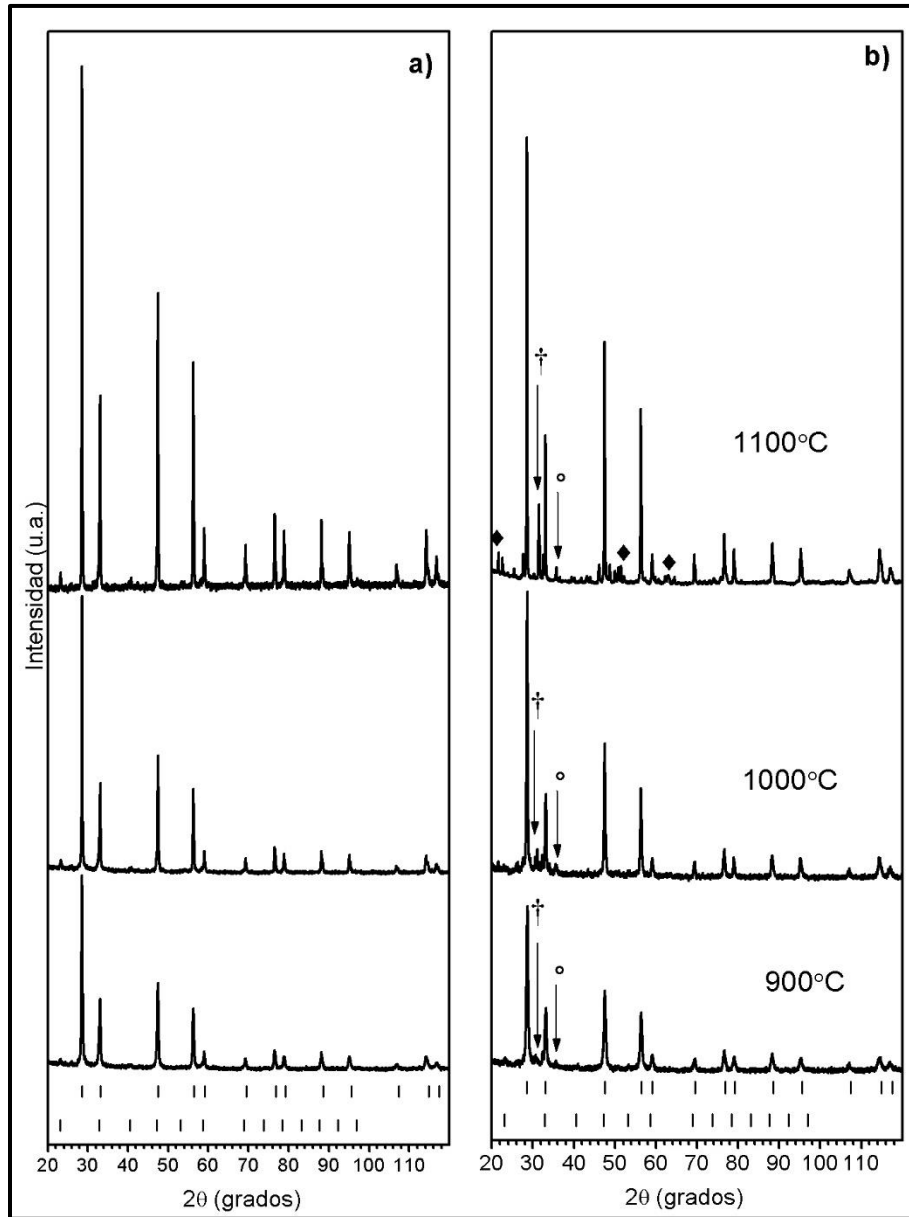


Figura 6.6. DRX de los composites a) en un paso y b) por molienda a diferentes temperaturas de sinterización. Marcas verticales inferiores y superiores: picos de difracción de la perovskita (PDF 28-1227) y la fase fluorita (PDF43-1002) respectivamente. Fases secundarias: (†) SmO, (°) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (♦) no identificada.

Los parámetros de red de ambas fases del composite de un paso no presentaron diferencias remarcables entre las muestras sinterizadas a diferente temperatura (Figura 6.7-a), incluso el porcentaje en peso de cada fase fue constante y muy cercano al valor teórico (Figura 6.7-b).

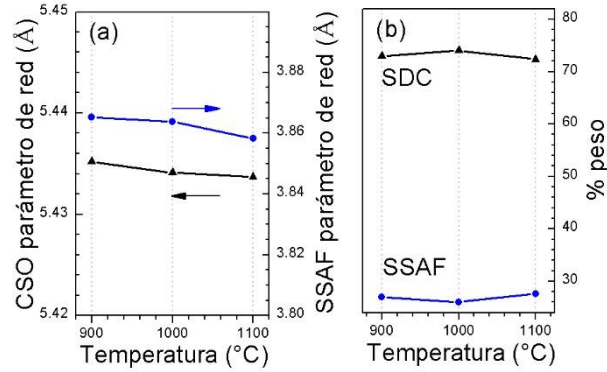


Figura 6.7. Resultados del refinamiento por Rietveld del compuesto en un paso tratado a diferentes temperaturas de sinterización: (a) parámetros de red y (b) porcentaje en peso de las fases del compuesto.

En cuanto al compuesto por molienda, el parámetro de red de CSO tampoco presentó grandes diferencias entre las diferentes temperaturas de sinterización, sólo se observó un cambio menor a 0.17 %. Sin embargo, se puede observar que el parámetro de red de SSAF disminuyó alrededor de 0.7 % (Figura 6.8-a), lo cual se atribuye a la descomposición de la estructura cristalina. El porcentaje en peso cambió notablemente conforme aumentaba la temperatura de sinterización (Figura 6.8-b), a 1000 °C se observó 89.6(8), 1.5(1), 2.8(2) y 6.1(9) % peso de CSO, SSAF, SmO y FeO respectivamente; mientras que a 1100°C los valores obtenidos fueron 86.6(1), 5.4(2) y 8(1) % peso de CSO, SmO y FeO, respectivamente. Evidentemente, la perovskita se descompuso principalmente en los óxidos correspondientes (Figura 6.6-b), los cuales también podrían estar dopados. Adicionalmente, esto podría explicar el comportamiento de las curvas de dilatometría de ambos compuestos (Figura 6.5). El compuesto por molienda presentó mayor cambio dimensional debido a la descomposición de la estructura tipo fluorita.

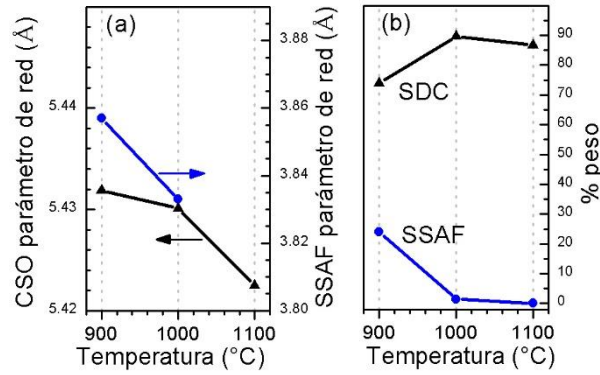


Figura 6.8. Resultados del refinamiento por Rietveld del compuesto por molienda tratado a diferentes temperaturas de sinterización. (a) parámetros de red y (b) porcentaje en peso de las fases del compuesto.

Con base en los resultados previos, la muestra por molienda fue descartada para las siguientes pruebas debido a su inestabilidad térmica. Los compósitos obtenidos en un paso, sinterizados a diferentes temperaturas, fueron evaluados en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  a 900 °C durante 20 horas para analizar su estabilidad química.

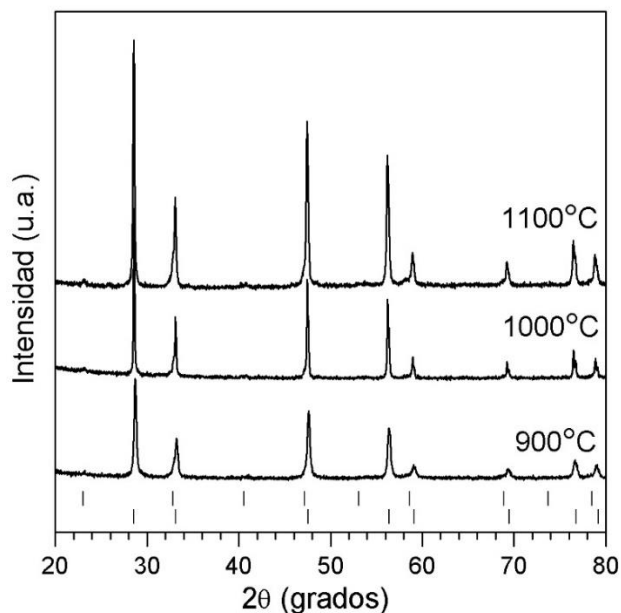


Figura 6.9. DRX del compuesto en un paso a diferentes temperaturas de sinterización, después de la prueba de estabilidad en  $\text{CO}_2$ . Marcas verticales inferiores y superiores: picos de difracción de la perovskita (PDF 28-1227) y la fase fluorita (PDF 43-1002) respectivamente.

Después de la prueba de estabilidad en CO<sub>2</sub> los soportes fueron analizados por DRX (Figura 6.9). Los difractogramas mostraron la presencia de las fases de CSO y SSAF, y no se identificaron impurezas.

También se realizaron pruebas de estabilidad en atmósferas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> entre temperaturas de 30 y 800 °C por medio del análisis termogravimétrico (Figura 6.10). Los resultados indican que el composito se mantiene estable en atmósfera de CO<sub>2</sub> y no presenta signos de descomposición estructural en N<sub>2</sub>.

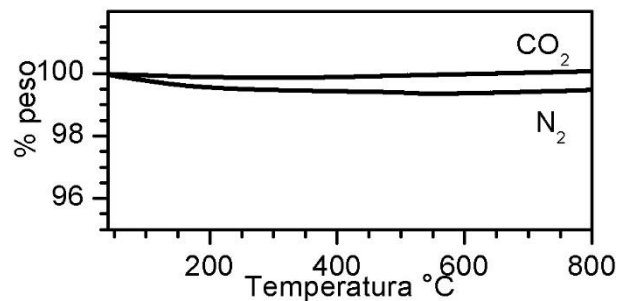


Figura 6.10. Análisis termogravimétricos en diferentes atmósferas de los polvos del composito en un paso.

Todos los resultados previos indicaron que el composito preparado por la vía de un solo paso es estable térmica y químicamente, consecuentemente este puede ser empleado para fabricar membranas bifásicas densas para separar CO<sub>2</sub> a altas temperaturas.

## ***6.2 Permeación de CO<sub>2</sub> de la membrana CSO-SSAF-carbonatos***

El soporte cerámico es un factor limitante en el proceso de permeación de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Por una parte se requiere una alta conductividad iónica, y por otro lado la distribución de poros, el tamaño promedio de poro y la tortuosidad son factores importantes

que se deben controlar para que la relación porosidad/tortuosidad aumente. De esta manera es posible optimizar los procesos de transporte iónicos a través del cerámico y a través de los carbonatos fundidos.

### 6.2.1 Fabricación de las membranas de CSO-SSAF-carbonatos

Las imágenes MEB de la sección superficial de los soportes CSO-SSAF sinterizados a 900, 1000 y 1100 °C muestran que la porosidad disminuye relativamente con la temperatura (Figura 6.11), lo cual está acorde con los resultados de porosidad abierta por el método de Arquímedes con nitrógeno líquido (Figura 6.11-d). La diferencia de porosidad entre la muestra sinterizada a 900 y 1100 °C fue menor al 5 %, lo cual es congruente con los resultados de dilatometría los cuales mostraron que el compuesto de un sólo paso no presentó más del 5 % de contracción (ver Figura 6.5).

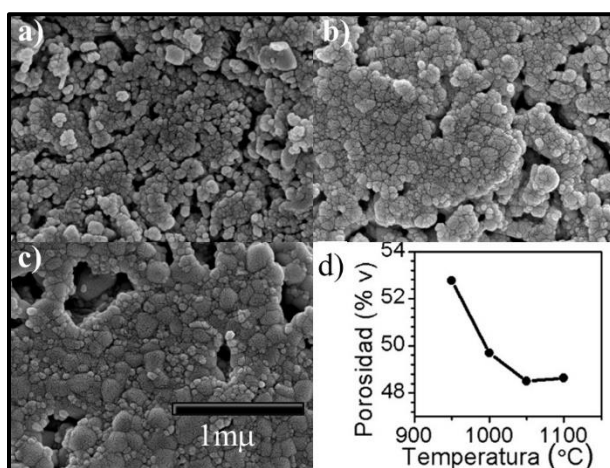


Figura 6.11. Imágenes MEB de los soportes sinterizados: a) 900, b) 1000 y c) 1100 °C. d) Porosidad abierta determinada por el método de Arquímedes.

Adicionalmente, en la Figura 6.11 se observa que el diámetro promedio de poro es

aproximadamente de 100, 200 y 500nm para las muestras sinterizadas a 900, 1000 y 1100°C, respectivamente. Este resultado nuevamente es congruente con la teoría de sinterización, la cual indica que los poros más pequeños se cierran conforme la temperatura aumenta de tal manera que a mayores temperaturas se observan principalmente tamaños de poro mayores. De hecho, esta tendencia también se observó en los soportes CSSO (capítulo 5). Tal como se discutió en los capítulos anteriores, a mayor porosidad menor tortuosidad pero también se debe recordar que la fracción volumen entre tortuosidad del cerámico afecta considerablemente los resultados de permeación de CO<sub>2</sub>.

Los soportes sinterizados a diferentes temperaturas fueron infiltrados directamente con carbonatos fundidos. La Figura 6.12 muestra una imagen MEB de la sección transversal de una membrana sinterizada a 1100 °C, las zonas oscuras corresponden a los carbonatos y las zonas grises con bordes brillantes corresponden al compuesto, de acuerdo a los coeficientes de dispersión de electrones de cada compuesto. Se puede observar que los carbonatos llenaron completamente las porosidades abiertas iniciales y no se observan grietas, lo anterior es un indicio de la formación aparente de una membrana densa.

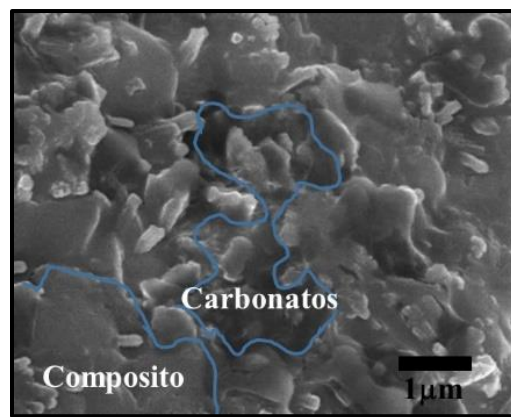


Figura 6.12 Sección transversal de la membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C



Otra característica importante de la membrana es su estabilidad química en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ . Los análisis termogravimétricos (Figura 6.13-a) mostraron que la membrana perdió menos del 2 % de su peso inicial dentro del intervalo de temperaturas de 40 a 800 °C. En el intervalo de temperatura de 20 a 200 °C se observó una pérdida de peso del 1 % que se atribuye a la deshidratación. La segunda pérdida parcial de peso a partir de 200 °C fue de 0.7 %, debió a la conversión de iones carbonatos en  $\text{CO}_2$  e incluso a la liberación de oxígenos de la perovskita debido a la presión parcial nula de oxígenos. Sin embargo, algunos trabajos han reportado que la pérdida de peso es recuperada por las propiedades de absorción del sistema ternario  $\text{K}_2/\text{Na}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$  durante experimentos isotérmicos. Aunque la membrana presentó dichos cambios de peso, el análisis de DRX mostró su estabilidad estructural dado que no se presentaron fases secundarias (Figura 6.13-b).

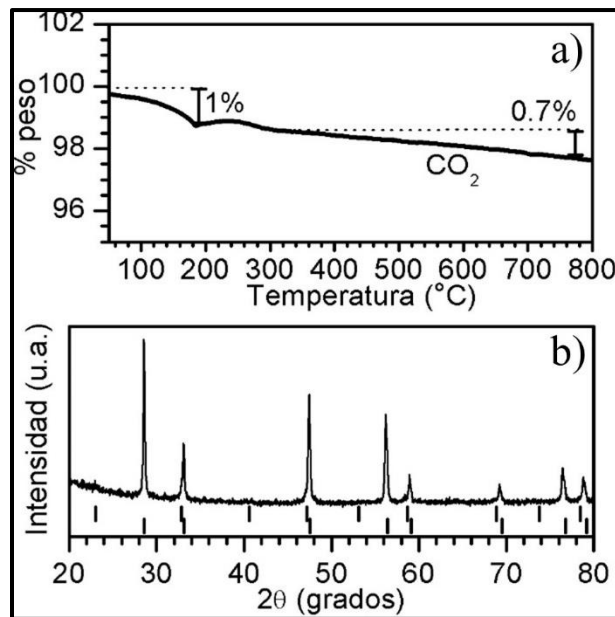


Figura 6-13. a) Análisis termogravimétrico del compuesto de un paso y b) análisis de DRX después de la prueba termogravimétrica. Marcas verticales inferiores y superiores: picos de difracción de la perovskita (PDF 28-1227) y la fase fluorita (PDF43-1002) respectivamente.

### 6.2.2 Resultados de las pruebas de permeación de CO<sub>2</sub>

La Figura 6.14 muestra los resultados de permeación de las membranas sinterizadas a diferentes temperaturas, usando una mezcla de gases de alimentación de CO<sub>2</sub>/He/N<sub>2</sub> (15/15/70 ml/min) y N<sub>2</sub> como gas de arrastre a 100 ml/min en el lado de permeación. La prueba mostró que la permeación de CO<sub>2</sub> aumenta con las temperaturas de operación, nuevamente se demostró que el proceso de separación de CO<sub>2</sub> y la difusión de iones a través de la membrana es un mecanismo activado térmicamente.

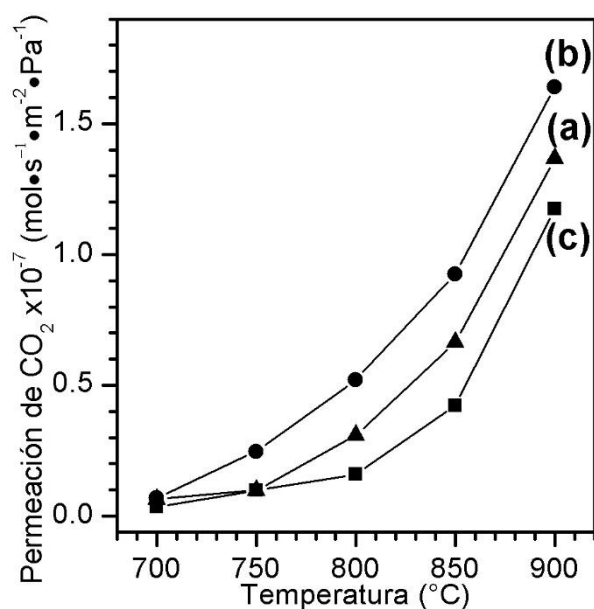


Figura 6.14. Permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a diferentes temperaturas: a) 950, b) 1050 y c) 1100 °C. El Apéndice B muestra el error de la medición permeación de CO<sub>2</sub>.

Recordemos que el mecanismo de separación de CO<sub>2</sub> en las membranas densas consiste en la reacción superficial entre el CO<sub>2</sub> del lado de alimentación y los iones oxígeno de la red cristalina. En este estudio, los dopantes Sm<sup>3+</sup> en la fluorita y el Sr<sup>2+</sup> en la perovskita producen vacancias de oxígeno de tal manera que se presenta la difusión de iones oxígeno (producidos

debido a las propiedades de oxidación-reducción del Ce y Fe en la fluorita y perovskita respectivamente). Consecuentemente, la membrana presenta propiedades intrínsecas de permeación de CO<sub>2</sub>. Las membranas fabricadas con diferentes temperaturas de sinterización muestran diferentes valores de permeación de CO<sub>2</sub> (Figura 6.14). Como se ha discutido en los capítulos anteriores, la porosidad disminuye con la temperatura de sinterización por lo que la fracción volumen de los carbonatos infiltrados disminuye afectando la operación de la membrana. Además de la fracción volumen de los carbonatos, la tortuosidad afecta la permeación de CO<sub>2</sub>. Por tal motivo la membrana sinterizada a 1100 °C muestra los menores valores de permeación, pues aparentemente su menor porosidad y distribución de poros produce una mayor tortuosidad. Contrario a la muestra sinterizada a 1050 °C cuya permeación es mayor debido a que sus características microestructurales promueven la permeación de CO<sub>2</sub>.

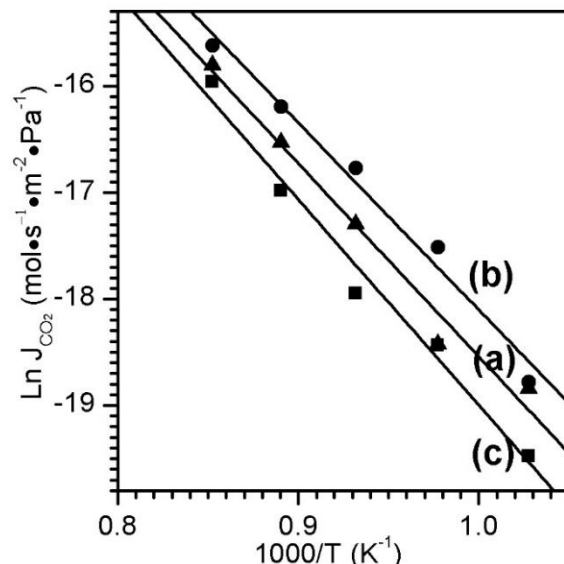


Figura 6.15. Curvas de Arrhenius. Membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a diferentes temperaturas: a) 950, b) 1050 y c) 1100 °C.

Mediante las curvas de Arrhenius, obtenidas a partir de la regresión lineal del logaritmo natural de la permeación versus el inverso de la temperatura (Figura 6.15), se calcularon las energías de activación de 150.92, 146.09 y 160.69 kJ/mol para las muestras sinterizadas a 950, 1050 y 1100 °C, respectivamente. Lo anterior indica que el mecanismo de activación de difusión de iones no se vio afectado por la diferencia microestructural de las membranas; sin embargo, los valores de permeación si se vieron afectados.

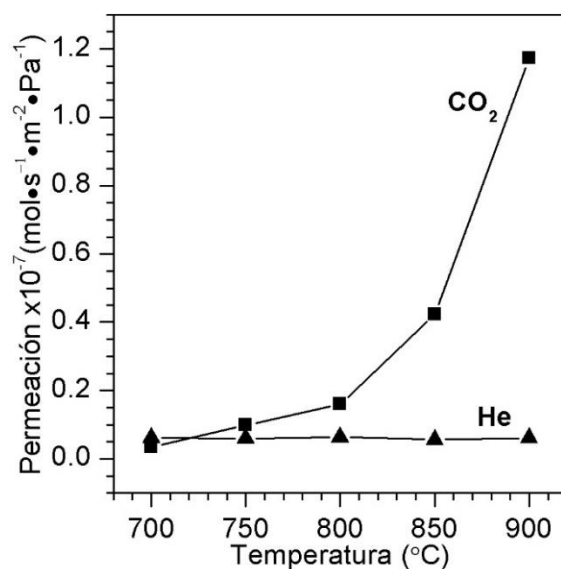


Figura 6.16. Permeación de CO<sub>2</sub> y He de una membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C. El Apéndice B muestra el error de la medición de permeación de los gases.

Los resultados de permeación también arrojaron una cantidad mínima de helio (Figura 6.16) que disminuye con la temperatura, con valores que van de  $5 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-9}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> conforme la temperatura de operación aumenta. Esto se debe a que el helio se difunde por el mecanismo de flujo viscoso Knudsen y solamente puede pasar al lado del gas permeado a través de las grietas del sello las cuales se cierran a altas temperaturas debido a que el vidrio del sello se funde y llena las cavidades del sello, tal como se discutió en el capítulo 5. Por lo

tanto, la permeación de CO<sub>2</sub> fue corregida de la misma manera que en el caso de CSSO, empleando la Ecuación 5.5. En este caso la selectividad es al menos de 40.

Debido a que la perovskita del compuesto es un conductor mixto, se podría recurrir al mecanismo de separación de CO<sub>2</sub> utilizando una mezcla de gas de alimentación con oxígeno, recordemos que el oxígeno reacciona con los electrones para formar iones oxígeno que posteriormente reaccionarían con el CO<sub>2</sub> para formar iones carbonatos, pero este mecanismo implica la permeación de oxígeno.

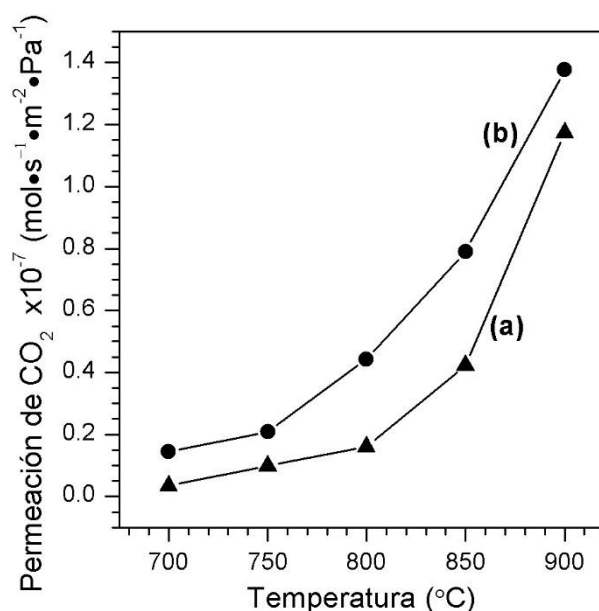


Figura 6.17. Permeación de CO<sub>2</sub> de una membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C. Gas de alimentación a diferentes presiones parciales de oxígeno: (a) P'<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.00, (b) P'<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.06. El Apéndice B muestra el error de medición de permeación de los gases.

Como era de esperarse, la adición de oxígeno en el gas de alimentación mejoró la permeación de CO<sub>2</sub> en todo el intervalo de temperatura de operación (Figura 6.17) debido a que el mecanismo asistido por la densidad electrónica y su interacción con el oxígeno favoreció la

formación de iones carbonatos. Para esta prueba se empleó una mezcla de gases de alimentación de CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He/N<sub>2</sub> (15/6/15/64 ml/min) y N<sub>2</sub> como gas de arrastre en el lado de permeación a 100 ml/min. Además, se puede observar con las curvas de Arrhenius (Figura 6.18) que la energía de activación disminuyó a 110 kJ/mol cuando hay una presión parcial de oxígeno de 0.06 en el gas de alimentación.

La disminución de la pendiente de las curva de Arrhenius (Figura 6.18) de la permeación en presencia de oxígeno, significa que el mecanismo de separación de CO<sub>2</sub> fue favorecido por la reacción superficial entre el oxígeno, las vacancias y los electrones de SSAF (Ecuación 2.3), lo cual implicó que la difusión de iones mejorara con la temperatura de operación.

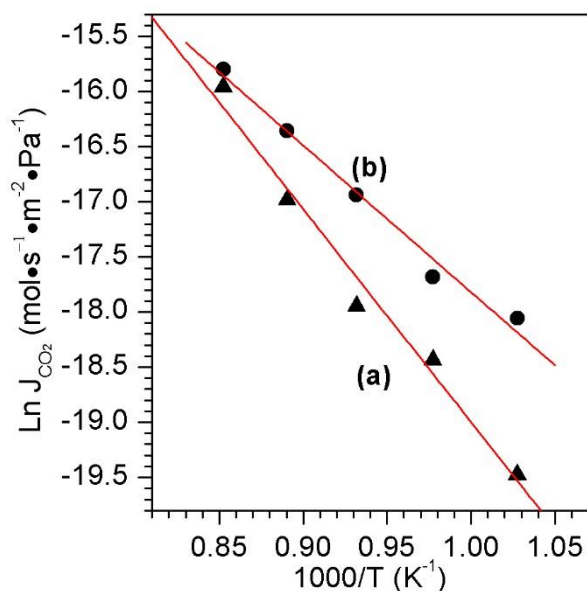


Figura 6.18. Curvas de Arrhenius a partir de la permeación de las membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a 1100°C. Gas de alimentación a diferentes presiones parciales de oxígeno: (a) P'<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.00, (b) P'<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.06.

La permeación a través de un conductor mixto implica no solo permeación de CO<sub>2</sub> sino

también de O<sub>2</sub>. El flujo de permeación experimental de oxígeno ( $P_{O_2}^T$ ) exhibe el comportamiento típico dependiente de la temperatura, el cual aumentó de 1.3 a 1.65 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> cuando la temperatura aumenta de 700 a 900 °C (Figura 6.20). Existen dos maneras mediante las cuales el oxígeno puede ser permeado; i) la difusión de oxígenos atómicos a través de las vacancias de la perovskita y ii) la producción de iones carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en la superficie del lado de alimentación (vea la sección 2.2.1). En el último caso, con base en la Ecuación 2.4, el oxígeno permeado puede ser calculado como sigue:

$$P_{O_2}^1 = \frac{P''_{CO_2} - P'_{CO_2}}{2} \quad (6.1)$$

Donde  $P'_{CO_2}$  y  $P''_{CO_2}$  son las permeaciones de CO<sub>2</sub> en ausencia y presencia de oxígeno, respectivamente.  $P_{O_2}^1$  aumentó entre 700 y 850°C y posteriormente disminuyó a mayores temperaturas (Figura 6.19). El comportamiento observado se debe a que la conductividad iónica aumenta en ambas fases de tal manera que aumenta la difusión de los oxígenos atómicos en lugar de la reacción superficial con el CO<sub>2</sub> para formar iones carbonato.

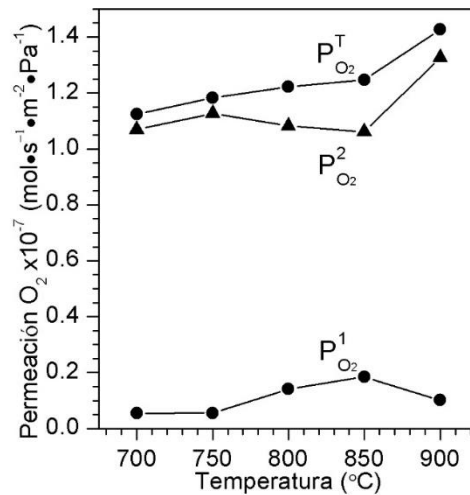


Figura 6.19. Permeación de oxígeno: total  $P_{O_2}^T$ , debido a la formación de iones carbonato  $P_{O_2}^1$  y a través de la red  $P_{O_2}^2$ .

En la Figura 6.19 se puede observar que la mayor parte del oxígeno permeado es a través de la red cristalina ( $P_{O_2}^2$ ). Basado en lo anterior, esta membrana presenta excelentes cualidades para permear  $CO_2$  con baja presión parcial de oxígeno o en completa ausencia de este en el gas.

### ***6.3 Permeación de $CO_2$ de CSO-SSAF-carbonatos modificada superficialmente mediante el depósito por evaporación de oro y paladio***

Además, del mecanismo de separación de  $CO_2$  por conducción iónica y mixta, en este proyecto se propone implementar por primera vez, un tercer mecanismo de separación. Este último consiste en modificar la superficie del lado de alimentación de la membrana con partículas de Au/Pd para que abastezcan de electrones y reaccionen con bajas presiones parciales de oxígeno en el gas de alimentación, de tal manera que la producción de iones carbonatos aumente.

Los experimentos de permeación presentados en esta sección se realizaron utilizando una mezcla de gases de alimentación de  $CO_2/O_2/He/N_2$  (15/6/15/64 ml/min) y  $CO_2/He/N_2$  (15/15/70 ml/min), en ambos casos se recurrió al  $N_2$  como gas de arrastre en el lado de permeación a 100 ml/min.

En la sección anterior se observó que la permeación de  $CO_2$  aumentó en un factor de 1.18, cuando la membrana era alimentada con una mezcla de  $CO_2$  y  $O_2$ . Esto se explica debido a la interacción de iones oxígeno con el  $CO_2$  y de los electrones y vacancias con el  $O_2$



(Ecuaciones 2.1 y 2.3). En la Figura 6.20 se observa que la permeación de  $\text{CO}_2$  aumentó un factor de 3, respecto a la membrana modificada en ausencia de  $\text{O}_2$ , debido a la incorporación de oro y paladio a la superficie de la membrana y el empleo de una presión parcial de oxígeno de 0.06. Este mecanismo se describe a través de la ecuación química reversible 2.5, la cual está asociada con la conducción electrónica en una membrana densa bifásica metálica. Sin embargo, cuando el oxígeno no está presente en la mezcla de gas la permeación disminuyó aproximadamente un factor 0.5, respecto a la membrana no modificada en ausencia de  $\text{O}_2$ , lo cual se atribuye a que la capa de oro y paladio obstruyó la reacción superficial entre el  $\text{CO}_2$  y los iones oxígeno de la red. Sin embargo, la permeación se puede atribuir si se consideran defectos en la capa metálica.

La representación esquemática de los tres mecanismos de separación de  $\text{CO}_2$ , observados en la membrana CSO-SSAF-carbonatos modificada superficialmente con Au/Pd, se propone por primera vez en la imagen 6.21. En el esquema se pueden observar las dos principales reacciones que interfieren en la separación de  $\text{CO}_2$ . Por un lado, la interacción con los iones oxígeno de las redes cristalinas y por otro con los electrones de la capa de oro/paladio y de la perovskita. Los tres mecanismos propuestos son la interacción de iones oxígeno de CSO con el  $\text{CO}_2$ , la interacción de los electrones de Au/Pd y SSAF con el  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Finalmente, la interacción del  $\text{O}_2$  con las vacancias de SSAF para formar iones oxígeno que reaccionan con el  $\text{CO}_2$ . Para determinar el principal mecanismo de interacción es necesario analizar la permeación de oxígeno, debido a que los dos últimos mecanismos están asociados con la permeación de este gas.

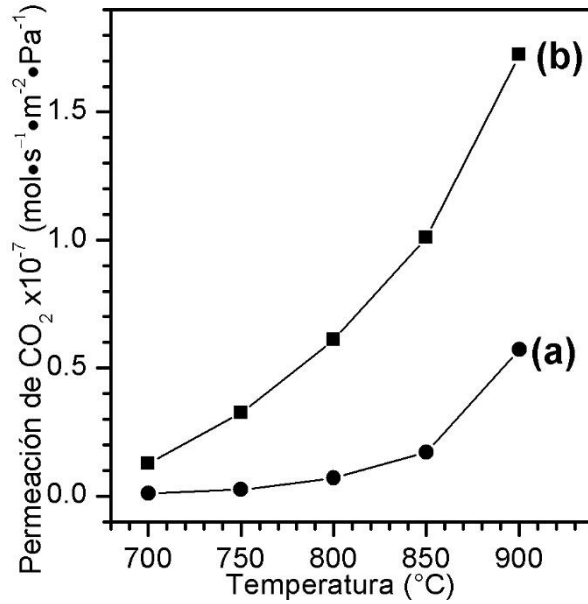


Figura 6.20. Permeación de CO<sub>2</sub> de una membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100 °C y modificada superficialmente con una capa de Au/Pd. Gas de alimentación a diferentes presiones parciales de oxígeno: (a) P'<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.00, (b) P'<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.06. El Apéndice B muestra el error de la medición de permeación de los gases.

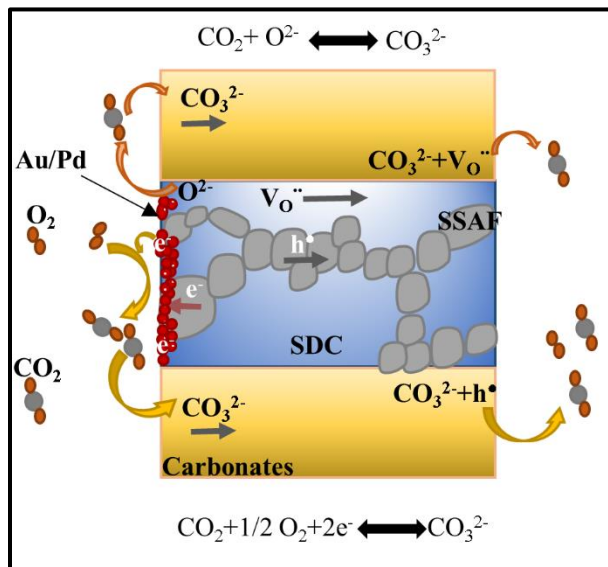


Figura 6.21. Representación esquemática de los tres mecanismos de permeación de CO<sub>2</sub> a través de la membrana CSO-SSAF-carbonatos modificada superficialmente con Au/Pd.

Adicionalmente, la permeación de CO<sub>2</sub> puede ser aproximada a una curva de Arrhenius (Figura 6.22), en donde se observa que la pendiente es menor para la membrana en presencia

de oxígeno. De hecho las energías de activación son 110.2 y 185.6 kJ/mol cuando las presiones parciales de oxígeno son 0.06 y 0.0, respectivamente. Debido a que las energías de activación fueron muy similares entre la membrana modificada y no modificada en presencia de oxígeno, el mecanismo de separación no fue afectado pero debido a que la permeación de CO<sub>2</sub> fue mayor en la membrana modificada se puede establecer que la densidad electrónica adicional incrementó la formación de iones carbonatos. Por otro lado, la energía de activación de la membrana modificada y en ausencia de oxígeno aumentó considerablemente, lo cual implicó un cambio desfavorable para el mecanismo de separación.

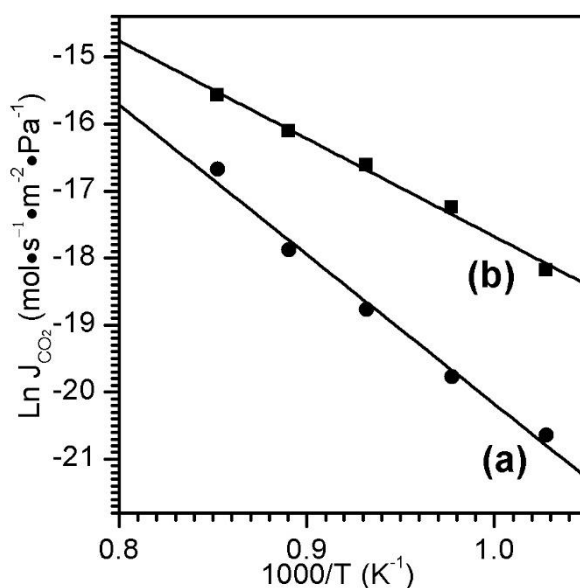


Figura 6.22. Curvas de Arrhenius a partir de la permeación de las membranas CSO-SSAF-carbonatos sinterizadas a 1100°C y modificada superficialmente con una capa de Au/Pd. Gas de alimentación a diferentes presiones parciales de oxígeno: (a) P<sub>O<sub>2</sub></sub>'=0.00, (b) P<sub>O<sub>2</sub></sub>'=0.06.

Basados en la Ecuación 2.4 se calculó la permeación de O<sub>2</sub> a través de la formación de iones carbonatos, la cual es un medio de la diferencia de permeación de CO<sub>2</sub> entre los resultados obtenidos en ausencia y presencia de oxígeno ( $\Delta(\text{CO}_2)$ ) (Figura 6.23). Se puede observar que  $\Delta(\text{CO}_2)$  fue mayor que la permeación de la membrana modificada y en ausencia de oxígeno

(6.20-a). Por lo tanto, la densidad electrónica de la capa de Au/Pd y su interacción con el O<sub>2</sub> mejoraron la permeación de CO<sub>2</sub> y además se puede considerar que fue el principal mecanismo de separación. Además, la permeación del oxígeno es mucho mayor que la esperada teóricamente.

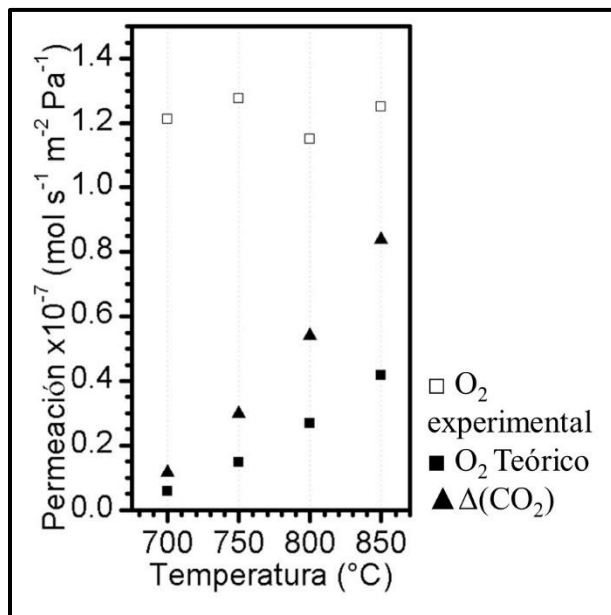


Figura 6.23 Resultados de permeación de O<sub>2</sub> y ΔCO<sub>2</sub> de la membrana modificada.

Los resultados indican que la Ecuación 2.2 está controlando principalmente la permeación de oxígeno. Por esa razón, probablemente la modificación superficial en el lado de permeado podría ayudar a regresar los oxígenos permeados en forma de iones. Desde este punto de vista, la membrana modificada a nivel superficial podría ser útil para separar CO<sub>2</sub> del gas de combustión debido a que este contiene pequeñas trazas de oxígeno (~3%).

#### 6.4 Conclusiones

El composito de fluorita ( $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  (CSO)) y perovskita ( $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  (SSAF)) fue exitosamente sintetizado por el método de síntesis EDTA-citrato precursor utilizando el procedimiento de un solo paso y por medio de molienda de alta energía de las fases separadas. El composito sintetizado por el método de un solo paso presentó estabilidad química y térmica en atmósferas de  $\text{CO}_2$ , por lo que fueron fabricados diferentes soportes porosos en forma de disco a diferentes temperaturas de sinterización, lo cual modificó su microestructura.

Utilizando los diferentes soportes porosos y la infiltración directa de carbonatos fundidos, se fabricaron membranas bifásicas densas CSO-SSAF-carbonatos. Estas membranas presentaron alta permeación de  $\text{CO}_2$  bajo presiones parciales de  $\text{CO}_2$  de 0.15. Las membranas mostraron alta selectividad, al menos de 40. Las membranas fabricadas a 950, 1050 y 1100°C mostraron diferentes valores de permeación de  $\text{CO}_2$  debido a la diferencia microestructural. A pesar de que la membrana sinterizada a 950°C presentó la menor tortuosidad porosa y en consecuencia menor tortuosidad de carbonatos, mostró la menor permeación de  $\text{CO}_2$ . Esto también se debe a que la fracción volumen/tortuosidad del cerámico fue afectada por la sinterización y evidentemente la conducción iónica de oxígenos se vio favorecida en la membrana con valores intermedios de tortuosidad.

La membrana fue probada en ausencia y presencia de oxígeno en el gas de alimentación. Se observó que a bajas presiones parciales de oxígeno (0.06) la permeación de  $\text{CO}_2$  aumentó con respecto a la membrana evaluada en ausencia de oxígeno. Lo anterior se atribuyó a que

el composito se comportó como un conductor mixto, donde la fase CSO proveyó de oxígenos para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  y la perovskita los electrones y vacancias para formar iones oxígeno que posteriormente reaccionaron con el  $\text{O}_2$ . Además, el oxígeno se permeó principalmente a través de la estructura cristalina.

Adicionalmente, se fabricó por primera vez una membrana CSO-SSAF-carbonatos modificada superficialmente con un depósito por evaporación de Au/Pd. Esto fue con el propósito de incrementar la densidad electrónica y activar un tercer mecanismo de permeación, que consiste en la interacción de los electrones con el oxígeno y el  $\text{CO}_2$  para formar iones carbonatos. En ausencia de oxígeno la permeación decayó considerablemente debido a que la capa de oro-paladio obstruyó la reacción superficial entre el  $\text{CO}_2$  y los iones oxígeno de la estructura cristalina. Sin embargo, en presencia de oxígeno (presión parcial de 0.06) la permeación de  $\text{CO}_2$  aumentó tres veces debido a que los electrones de la capa metálica reaccionaron con el  $\text{O}_2$  del gas de alimentación para aumentar la formación de iones carbonatos.

## Capítulo 7.

### Resultados del análisis de la estructura tipo perovskita

### **Sr(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> para su posible uso en la fabricación de membranas densas de cerámico-carbonatos.**

Unos grandes conocimientos y mucho ingenio de parte del investigador están detrás de la elección de lo que vale la pena observar. Se trata de una elección crucial, de la que depende el éxito o el fracaso de meses de trabajo, un descubrimiento brillante o un disparate.

Alan Gregg

La estabilidad química y térmica de los cerámicos son factores cruciales en el desarrollo de las tecnologías de membranas. La formación de fases secundarias o la descomposición del cerámico pueden reducir la interacción superficial entre la superficie del lado de alimentación de la membrana y el CO<sub>2</sub>. Además, la conducción iónica a través del volumen de la membrana puede cambiar de tal manera que provocaría efectos negativos en la permeación de CO<sub>2</sub>. Por tal motivo, el estudio estructural y microestructural de los polvos cerámicos sintetizados fue esencial para la fabricación de las membranas densas.

#### ***7.1 Caracterización estructural y microestructural de SCFT***

Después de la síntesis de SCFT por el método complejo citrato-gel, se llevó a cabo el estudio de caracterización correspondiente. La Figura 7.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos de los productos obtenidos después de la calcinación de SCFT a 900 y 1100 °C.

A 900 °C se observa en el difractograma la presencia de los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas de SrCO<sub>3</sub> (PDF 05-0418) y la perovskita SrFeO<sub>3</sub> (PDF 28-1227). En cambio, el difractograma de las muestras tratadas térmicamente a 1100 °C muestra una sola fase cristalina correspondiente a la perovskita SrFeO<sub>3</sub>.

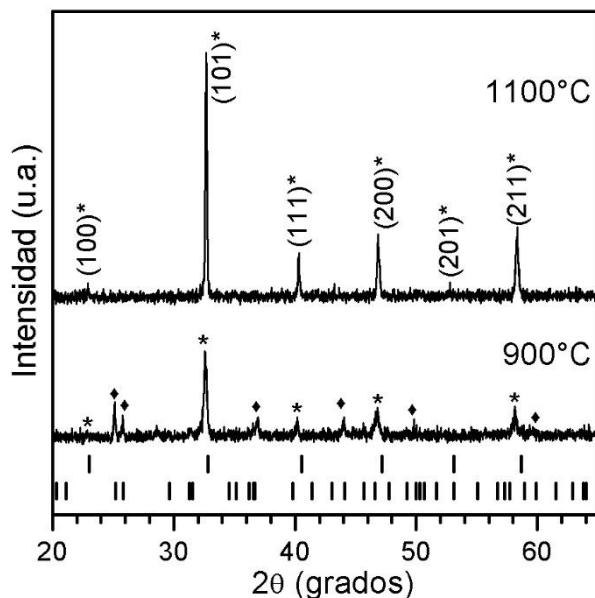


Figura 7.1. DRX de polvos del cerámico SCFT tratado térmicamente a 900 y 1100 °C. Las marcas verticales, de abajo hacia arriba, corresponden a los picos de reflexión de Bragg de ♦SrCO<sub>3</sub> (PDF 05-0418) y la perovskita \*SrFeO<sub>3</sub> (PDF 28-1227), respectivamente.

Los resultados de difracción de rayos X, indican que aunque la estructura tipo perovskita está presente a partir de 900 °C, aún se observa una fase secundaria de estroncio. El SrCO<sub>3</sub> tiene un punto de fusión por encima de 1000 °C; lo anterior implica que el tratamiento térmico debe ser a más de 1000 °C para lograr la descomposición del carbonato, y además, inducir la mínima energía para difundir los iones Sr<sup>2+</sup> dentro de la estructura tipo perovskita. Este hecho se demuestra con los resultados de DRX de la muestra tratada a 1100 °C.



La Figura 7.2, muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) y los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF) de los polvos de SCFT tratados a 1100 °C. La micrografía MEB muestra un tamaño promedio de grano entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ , y se observan aglomerados mayores a 10  $\mu\text{m}$ . Complementariamente, el análisis de ED-XRF muestra la presencia de especies atómicas de O, Sr, Co, Fe y Ti, donde el porcentaje atómico obtenido y su porcentaje de error para cada especie se muestran en la Tabla 7.1.

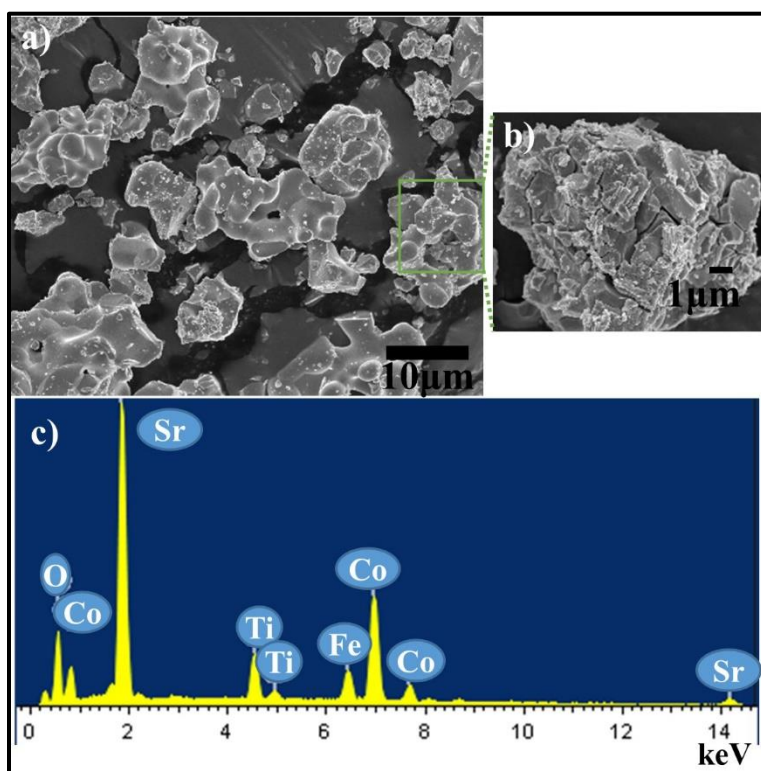


Figura 7.2. a) y b) Imágenes MEB, c) ED-XRF de polvos de SCFT tratado a 1100 °C.

La Tabla 7.2 muestra los resultados de ED-XRF, este análisis fue utilizado para determinar semicuantitativamente las especies atómicas presentes en el producto final de la síntesis de la muestra SCFT. Los análisis de DRX de la Figura 7.1, claramente muestran la formación

de la estructura tipo perovskita; al menos dentro del límite de detección de DRX no se observan fases cristalinas secundarias. Más adelante se mostrará el estudio de estabilidad térmica y química que ratificara que la muestra SCFT presenta una sola fase pura tipo perovskita. Las micrografías de MEB de la Figura 7.2, muestran tamaños de grano mayores a 2µm debido al proceso de sinterización que se llevó a cabo a 1100 °C.

**Tabla 7.1.** Resultados del análisis ED-XRF de la muestra SCFT tratada a 1100°C

Átomo	% atómico	% atómico teórico	% error
O	59.71	60	0.48
Sr	16.11	20	19.45
Co	16.39	12.8	28.05
Fe	3.85	3.2	20.31
Ti	3.94	4	1.5

La muestra SCFT tratada a 1100 °C se analizó dinámicamente por termogravimetría. La Figura 7.3 muestra los resultados de los estudios realizados en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y posteriormente en atmósfera reactiva de CO<sub>2</sub>.

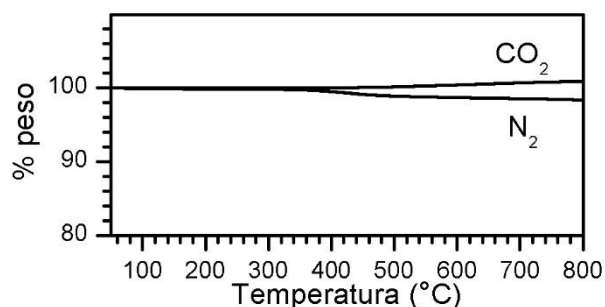


Figura 7.3 Análisis termogravimétrico de SCFT tratado a 1100°C, en atmósferas de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>.

En la Figura 7.3, se puede observar que en N<sub>2</sub> la muestra pierde alrededor de 3 % en peso, y

en la atmósfera de  $\text{CO}_2$  se observa una ligera ganancia de peso menor al 1%. Para ambos casos el cambio en peso se presentó a partir de  $400^\circ\text{C}$ . La pérdida de peso, en atmósfera de  $\text{N}_2$ , se debe principalmente a la descomposición de carbonatos residuales, mientras que la ganancia de peso en atmósfera de  $\text{CO}_2$  es despreciable pero no se descarta la formación superficial de fases secundarias. Por esa razón, más adelante se mostrarán los resultados de estabilidad térmica y química en  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, se preparó un disco de SCFT para realizar un análisis mecánico térmico, que muestra los resultados de la contracción de la muestra en función de la temperatura en una atmósfera de aire (Figura 7.4).

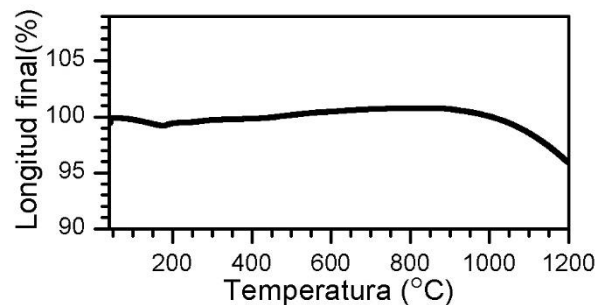


Figura 7.4. Análisis mecánico térmico de SCFT tratado a  $1100^\circ\text{C}$ .

La gráfica de contracción mostrada en la Figura 7.4, indica que el proceso de sinterización se suscitó a partir de  $1000^\circ\text{C}$ , esto indica que la muestra tiende a densificarse y por lo tanto a disminuir su porosidad. La gráfica muestra que el porcentaje de contracción a  $1200^\circ\text{C}$  tiene un valor no mayor al 4 %. Lo anterior se debe a que el pretratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ , después del proceso de síntesis, produce una presinterización.

## 7.2 Pruebas de estabilidad térmica y química de los soportes de SCFT

Para realizar las pruebas de estabilidad química y térmica, primero se fabricaron tres diferentes soportes porosos. Los soportes en forma de disco fueron prensados y posteriormente sinterizados a 900, 1000 y 1100 °C. La Figura 7.5 muestra los DRX de los soportes sinterizados a diferentes temperaturas en una atmósfera de aire.

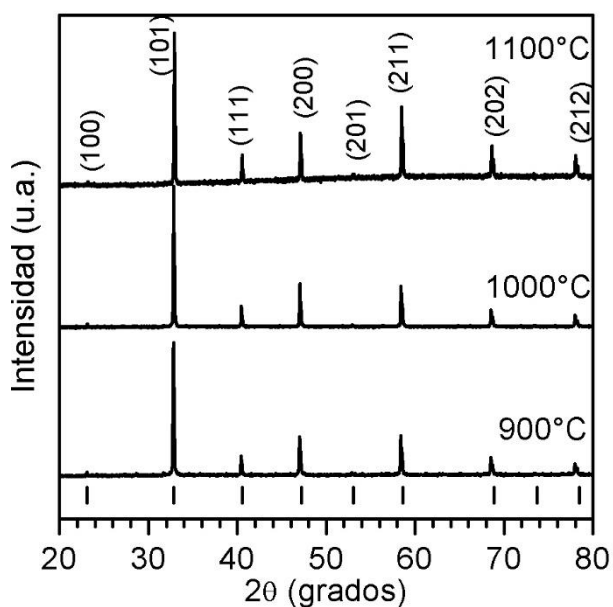


Figura 7.5. DRX de los soportes SCFT sinterizados a diferentes temperaturas, las marcas verticales corresponden a los picos de reflexión de Bragg de la perovskita SrFeO<sub>3</sub> (PDF 28-1227).

Adicionalmente, la Figura 7.6 muestra los resultados de la porosidad abierta calculada por el método de Arquímedes para cada soporte sinterizado a diferente temperatura. Además, se presenta la micrografía MEB de un soporte sinterizado a 1100 °C.

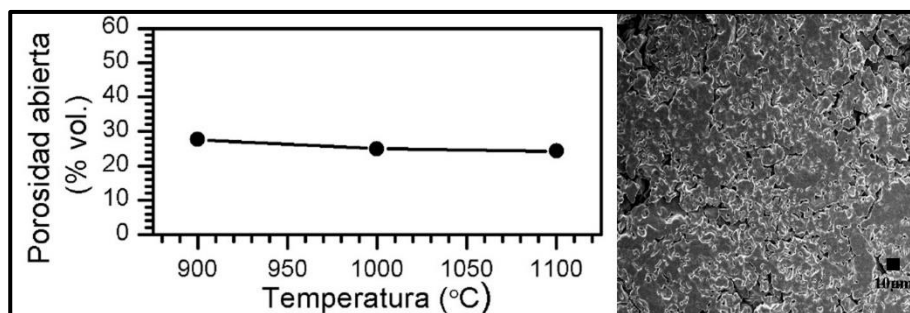


Figura 7.6 Porosidad abierta en función de la temperatura de sinterización. Imagen MEB del soporte SCFT sinterizado a 1100°C.

Evidentemente los resultados de Arquímedes (Figura 7.6) son congruentes con los del análisis mecánico térmico (TMA por sus siglas en inglés) (Figura 7.4). El TMA indicó que la contracción de la muestra no es mayor al 4% y los resultados de porosidad indican que esta no cambió más del 5% entre 99 y 1100°C de sinterización. La porosidad abierta fue menos del 29% y la imagen MEB muestra un soporte con alta densificación. Este hecho podría afectar negativamente, en caso de la fabricación de una membrana densa, la infiltración de carbonatos. Como hemos visto en los capítulos anteriores, el control de la microestructura de los soportes es fundamental en el desempeño y optimización de la membrana densa.

Los resultados de DRX muestran que los tres soportes sinterizados a diferentes temperaturas presentan una sola fase cristalina, esta fue identificada con el PDF 28-1227 correspondiente a la estructura tipo perovskita  $\text{SrFeO}_3$ . Bajo el límite de detección de la técnica de DRX no se observan fases secundarias, lo cual implica un estado aparentemente estable de la estructura SCFT en aire y a altas temperaturas.

En la Figura 7.7 se observan los análisis de DRX después de las pruebas de estabilidad en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  a  $800^\circ\text{C}$  durante 20 horas, de los soportes de SCFT sinterizados a diferentes temperaturas. Los resultados muestran la formación de diferentes fases secundarias, identificándose las siguientes fases cristalinas; óxido de cobalto, óxido de estroncio, peróxido de estroncio y óxido de titanio.

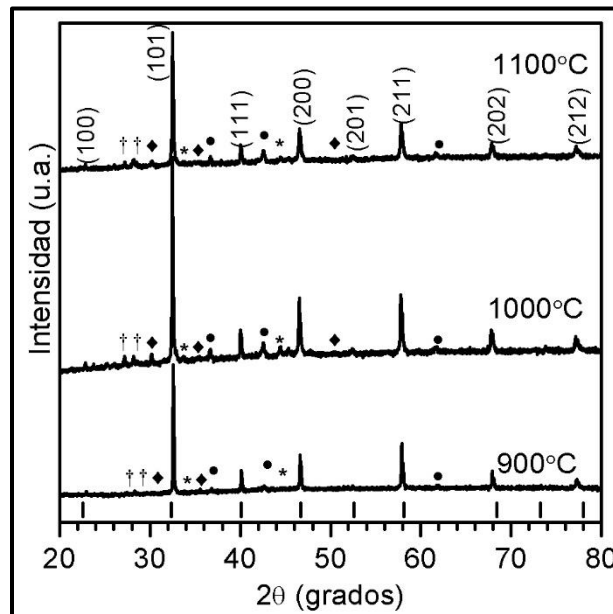


Figura 7.7. DRX después de las pruebas de estabilidad. Las marcas verticales corresponden a la estructura tipo perovskita  $\text{SrFeO}_3$ . Las fases secundarias identificadas son: (●)  $\text{CoO}$ , (◆)  $\text{SrO}$ , (∗)  $\text{TiO}$  y (†)  $\text{SrO}_2$ .

Los resultados de la prueba de estabilidad química en  $\text{CO}_2$ , mostraron la formación superficial de estructuras químicas diferentes a la perovskita. Con base a lo anterior, el cerámico SCFT no presentó estabilidad química a altas temperaturas en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  por periodos largos. Este fenómeno se ha observado en otros trabajos sobre perovskitas (por ejemplo LSCF, SFW) en donde la presión parcial de oxígeno fue determinante para la estabilidad química de la perovskita [182], [192].

### ***7.3 Conclusiones***

A pesar de la estabilidad térmica en aire del cerámico SCFT, se observó inestabilidad química en una atmósfera 100 % de CO<sub>2</sub> a alta temperatura. Por este motivo, este cerámico no se utilizó para fabricar membranas bifásicas densas, dado que el propósito de estas es separar CO<sub>2</sub> a altas temperaturas.

## Conclusiones generales

Las membranas bifásicas densas de cerámico carbonatos, preparadas con los cerámicos de CSO, CSSO y CSO-SSAF, presentaron alta permeación de CO<sub>2</sub>, del orden de 10<sup>-7</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>, entre 700 y 900°C en condiciones de operación de baja presión parcial de CO<sub>2</sub> en el gas de alimentación. Además, las membranas mostraron alta selectividad de CO<sub>2</sub> con valores al menos de 100, en mezclas de CO<sub>2</sub>/He y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Aunque las membranas se probaron en periodos cortos, es factible que sean estables en periodos largos dado que los cerámicos fueron estables en atmósferas ricas en CO<sub>2</sub> a altas temperaturas por tiempos prolongados.

El desempeño de las membranas fue afectado por la fracción volumen y tortuosidad tanto de los carbonatos fundidos como de la fase cerámica. Sin embargo, evidentemente el factor limitante para la separación de dióxido de carbono fue el factor geométrico fracción volumen/tortuosidad del cerámico debido a que este afectó directamente la conductividad de iones oxígeno.

La permeación de CO<sub>2</sub> mejoró cuando se emplearon cerámicos conductores mixtos, tal es el caso del composito utilizado. Se observó que la adición de oxígenos en el gas de alimentación aumentó la formación de iones carbonato debido a su reacción con el CO<sub>2</sub> y los electrones del cerámico. Por esa razón, el incremento de la densidad de electrones por medio de la modificación superficial mejoró la reacción superficial en el lado de permeación, aunque también se presentó la permeación de O<sub>2</sub> a través de la red cristalina. El hecho de que las membranas funcionan a altas temperaturas y de que presentan estabilidad mecánica, química



y térmica, permite considerarlas para construir reactores de membranas capaces de separar el CO<sub>2</sub>, purificar H<sub>2</sub>, oxidar CO, etc., por ejemplo, en los procesos de las plantas de energía de ciclos combinados de gasificación integrados (IGCC).

## Referencias

- [1] J. Martínez , A. Fernández Bremauntz, Cambio climático: una visión desde Méxio. Ciudad de México: Instituto Nacional de Ecología, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2004.
- [2] H. Le Treut et al., Historical overview of climate change. 2007.
- [3] R. K. De Richter, T. Ming, S. Caillol, W. Liu, “Fighting global warming by GHG removal: Destroying CFCs and HCFCs in solar-wind power plant hybrids producing renewable energy with no-intermittency”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 49, pp. 449–472, 2016.
- [4] R. Stuart Haszeldine, “Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?”, *Science*, vol. 325, pp. 1647–1652, 2009.
- [5] H. M. Kvamsdal, K. Jordal, O. Bolland, “A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO<sub>2</sub> capture”, *Energy*, vol. 32, pp. 10–24, 2007.
- [6] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastava, “Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 2, pp. 9–20, 2008.
- [7] H. Pfeiffer, “Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors”, in *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization. ACS Symposium Series*, vol. 1056, 2010.
- [8] S. Lee, J.W. Choi, S.H. Lee, “Separation of greenhouse gases (SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) in an industrial flue gas using pilot-scale membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 148, pp. 15–24, 2015.
- [9] T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, “Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes”, *J. Memb. Sci.*, vol. 359, pp. 126–139, 2010.
- [10] A. Cormos, C. Cormos, “Chemical Engineering Research and Design Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO<sub>2</sub> capture : Techno-economic and environmental assessment of a CCS project in Romania”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 123, pp. 230–239, 2014.
- [11] G. Fontaras, N-G Zacharog, B. Ciuffo, “Fuel consumption and CO<sub>2</sub> emissions from passenger cars in Europe - Laboratory versus real-world emissions I”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 60, pp. 97–131, 2017.
- [12] "Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage", International Energy Agency,

2013. [Online]. Available:  
<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-carbon-capture-and-storage-2013.html>

- [13] S. Roussanaly, R. Anantharaman, K. Lindqvist, H. Zhai, E. Rubin, “Membrane properties required for post-combustion CO<sub>2</sub> capture at coal-fired power plants”, *J. Memb. Sci.*, vol. 511, pp. 250–264, 2016.
- [14] R. W. Baker, B. T. Low, “Gas Separation Membrane Materials: A Perspective”, *Macromolecules*, vol. 47, pp. 6999-7013, 2014.
- [15] D. Shekhawat, D.R. Luebke, H.W. Pennline, “A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes”, National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, A Topical Report, pp. 1–93, 2003.
- [16] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed. Menlo Park, California: Wiley, 2004.
- [17] D. Aaron, C. Tsouris, “Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review”, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 321–348, 2005.
- [18] M. Anderson, Y. S. Lin, “Synthesis and characterization of carbonate-ceramic dual-phase membranes for carbon dioxide separation”, in *Proceedings of the 9th International Conference on Inorganic Membranes*, 2006, pp. 678–681.
- [19] J. L. Wade, K. S. Lackner, A. C. West, “Transport model for a high temperature , mixed conducting CO<sub>2</sub> separation membrane”, *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1530–1540, 2007.
- [20] Z. Rui, M. Anderson, Y. S. Lin, Y. Li, “Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membranes”, *J. Memb. Sci.*, vol. 345, no. 1–2, pp. 110–118, 2009.
- [21] A. Raval, V. Ramanathan, “Observational determination of the greenhouse effect”, *Nature*, vol. 342, pp. 758–761, 1989.
- [22] R. E. Benestad, “A mental picture of the greenhouse effect A pedagogic explanation”, *Theor. Appl. Climatol.*, vol. 128, pp. 679–688, 2017.
- [23] K. Zickfeld, S. Solomon, D. M. Gilford, “Centuries of thermal sea-level rise due to anthropogenic emissions of short-lived greenhouse gases”, *PNAS*, pp. 1-6, 2016.
- [24] H. Rodhe, “A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse

- Effect”, *Science*, vol. 248, pp. 1217–1219, 1990.
- [25] J. E. Szulejko, P. Kumar, A. Deep, K. Kim, “Global warming projections to 2100 using simple CO<sub>2</sub> greenhouse gas modeling and comments on CO<sub>2</sub> climate sensitivity factor”, *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 8, pp. 136–140, 2017.
- [26] T. R. Anderson, E. Hawkins, P. D. Jones, “CO<sub>2</sub> , the greenhouse effect and global warming : from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today ’ s Earth System Models”, *Endeavour*, vol. 40, pp. 178–187, 2016.
- [27] B. Metz, O. Davidson, “Intergovernmental Panel on Climate Change”, in *Climate change 2007: mitigation: contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 2007*.
- [28] S. Bouzalakos, M. Mercedes, “Development and innovation in carbon dioxide capture and storage technology”, in *Overview of carbon dioxide capture and storage technology*, M.M.M. Val., Woodhead Publishing Limited, 2010.
- [29] “Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2014”, United States Environmental Protection Agency, 2016. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/us-greenhouse-gas-inventory-report-1990-2014>.
- [30] M. J. Abedin, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, A. Sanjid, S. M. A. Rahman, B. M. Masum, “Energy balance of internal combustion engines using alternative fuels”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 26, pp. 20–33, 2013.
- [31] G. Mao, X. Liu, H. Du, J. Zuo, L. Wang, “Way forward for alternative energy research: A bibliometric analysis during 1994 – 2013”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 48, pp. 276–286, 2015.
- [32] M. Hatti, A. Meharrar, M. Tioursi, “Power management strategy in the alternative energy photovoltaic / PEM Fuel Cell hybrid system”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 5104–5110, 2011.
- [33] M.H. Nehrir, C. Wang, K. Strunz, H. Aki, R. Ramakumar, J. Bing, Z. Miao, Z. Salameh, “A Review of Hybrid Renewable / Alternative Energy Systems for Electric Power Generation : configurations, control and applications”, *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, vol. 2, pp. 392–403, 2011.
- [34] A. Rockett et al., “Transformative research issues and opportunities in alternative energy generation and storage”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 15, pp. 8–15,

2011.

- [35] S. E. Shmelev, J. C. J. M. Van Den Bergh, “Optimal diversity of renewable energy alternatives under multiple criteria : An application to the UK”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 679–691, 2016.
- [36] M. Yu, W. D. Mcculloch, Z. Huang, B. B. Trang, J. Lu, “Solar-powered electrochemical energy storage : an alternative to solar fuels”, *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 4, pp. 2766–2782, 2016.
- [37] B. Du, R. Yang, Y. He, F. Wang, S. Huang, “Nondestructive inspection , testing and evaluation for Si-based , thin fi lm and multi-junction solar cells : An overview”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, pp. 1117–1151, 2017.
- [38] M. Ye, C. He, J. Iocozzia, X. Liu, X. Cui, X. Meng, M. Rager, X. Hong, X. Liu, Z. Lin, “Recent advances in interfacial engineering of perovskite solar cells”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, 2017.
- [39] U. Mehmood, A. Al-ahmed, M. Afzaal, F. A. Al-sulaiman, “Recent progress and remaining challenges in organometallic halides based perovskite solar cells”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, pp. 1–14, 2017.
- [40] A. H. A. Al-waeli, K. Sopian, H. A. Kazem, M. T. Chaichan, “Photovoltaic / Thermal ( PV / T ) systems : Status and future prospects”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, pp. 109–130, 2017.
- [41] Y. Lin, P. Chiu, C. Huang, “An experimental and numerical investigation on the power performance of 150 kW horizontal axis wind turbine”, *Renew. Energy*, vol. 113, pp. 85–93, 2017.
- [42] C. Malliou, S. Member, A. D. Karlis, S. Member, M. G. Danikas, B. Lloyd, “A Short Review on the Offshore Wind Turbine Generator Windings ’ Insulation and the Effect of Water Droplets and Salinity”, *IEEE Transactions on Sustainable Energy* , vol. 52, pp. 4610–4618, 2016.
- [43] W. Nowak, A. A. Stachel, A. Borsukiewicz-gozdur, “Utilizing Geothermic and Geothermal Energy for Heat and Power”, *Polish J. of Environ. Stud.*, vol. 19, pp. 515–522, 2010.
- [44] I. M. Ali, H. Dhia, “Enhancement of evaporative cooling system in a greenhouse using geothermal energy”, *Renew. Energy*, vol. 111, pp. 321–331, 2017.

- [45] F. Wang, S. Deng, J. Zhao, J. Zhao, G. Yang, J. Yan, “Integrating geothermal into coal-fired power plant with carbon capture : A comparative study with solar energy”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 569–582, 2017.
- [46] S. Y. Gómez, D. Hotza, “Current developments in reversible solid oxide fuel cells”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61, pp. 155–174, 2016.
- [47] C-G Lee, Y-J Kim, T-K Kim, S-W Lee, “Characteristics of Solid Fuel Oxidation in a Molten Carbonate Fuel Cell”, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 91–96, 2016.
- [48] G. D. Ovidio, C. Masciovecchio, A. Rotondale, “Hydrogen fuel cell and kinetic energy recover systems technologies for powering urban bus with zero emission energy cycle”, *IET Intell. Transp. Syst.*, vol. 10, pp. 573–578, 2016.
- [49] C. Qin, J. Wang, D. Yang, B. Li, C. Zhang, “Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A review,” *Catalysts*, vol. 6, p. 197, 2016.
- [50] R. K. Dixon, E. Mcgowan, G. Onysko, R. M. Scheer, “US energy conservation and efficiency policies: Challenges and opportunities,” *Energy Policy*, vol. 38, pp. 6398–6408, 2010.
- [51] N. Katsumata, Y. Nakada, T. Minemoto, H. Takakura, “Solar Energy Materials & Solar Cells Estimation of irradiance and outdoor performance of photovoltaic modules by meteorological data”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 199–202, 2011.
- [52] A. Dolara, S. Leva, G. Manzolini, “Comparison of different physical models for PV power output prediction”, *Sol. Energy*, vol. 119, pp. 83–99, 2015.
- [53] R. Shah, N. Mithulananthan, R. C. Bansal, V. K. Ramachandaramurthy, “A review of key power system stability challenges for large-scale PV integration”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 1423–1436, 2015.
- [54] M. Duran, S. Kouro, V. Yaramasu, “Special Issue: Advances in Multi-MW Wind Energy Conversion Systems”, *IET Electr. Power Appl.*, vol. 11, pp. 953–955, 2017.
- [55] W. Ullah, S. Mekhilef, M. Seyedmahmoudian, and B. Horan, “Active power filter ( APF ) for mitigation of power quality issues in grid integration of wind and photovoltaic energy conversion system”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, pp. 635–655, 2017.
- [56] V. Kumar, A. Pandey, and S. Siha, “Grid Integration and Power Quality Issues of Wind and Solar Energy System: A Review”, in *INTERNATIONAL CONFERENCE*

ON EMERGING TRENDS IN ELECTRICAL ELECTRONICS & SUSTAINABLE ENERGY SYSTEMS (ICETEESES), 2016, pp. 71–80.

- [57] D. Banham, S. Ye, “Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective”, *ACS Energy Lett.*, vol. 2, pp. 629–638, 2017.
- [58] M. Sharma, N. Rakesh, S. Dasappa, “Solid oxide fuel cell operating with biomass derived producer gas : Status and challenges”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 450–463, 2016.
- [59] J. Garche, L. Jörissen, “Applications of Fuel Cell Technology: Status and Perspective”, *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 24, pp. 39–43, 2015.
- [60] F. Abdul et al., “Pollution to solution : Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, pp. 112–126, 2017.
- [61] J. Mack, B. Endemann, “Making carbon dioxide sequestration feasible : Toward federal regulation of CO<sub>2</sub> sequestration pipelines,” *Energy Policy*, vol. 38, pp. 735–743, 2010.
- [62] J.-H. Han, Y.-C. Ahn, J.-U. Lee, I.-B. Lee, “Optimal strategy for carbon and storage infrastructure: a review”, *Korean J Chem Eng*, vol. 29, pp. 975–984, 2012.
- [63] C. Azar, K. Lindgren, E. Larson, K. Möllerstein, “Carbon capture and storage from fossil fuels and biomass – costs and potential role in stabilizing the atmosphere”, *Climatic Change*, vol. 74, pp. 47–79, 2006.
- [64] Y. Huang, S. Rezvani, D. Mcilveen-wright, A. Minchener, N. Hewitt, “Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants”, *Fuel Processing Technology*, vol. 89, pp. 916-925, 2008.
- [65] R. Kajaste, M. Hurme, “Cement industry greenhouse gas emissions e management options and abatement cost”, *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 4041–4052, 2016.
- [66] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, “Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources”, *ChemSusChem*, vol. 2, pp. 796–854, 2009.
- [67] I. Sreedhar, T. Nahar, A. Venugopal, B. Srinivas, “Carbon capture by absorption – Path covered and ahead”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 1080–1107, 2017.
- [68] S. Shen, Y. Yang, “Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Potassium Salt

- Solutions of Arginine for Post-Combustion Capture”, *Energy Fuels*, vol. 30, pp. 6585-6596, 2016.
- [69] S. Singto et al., “Synthesis of new amines for enhanced carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture performance: The effect of chemical structure on equilibrium solubility, cyclic capacity, kinetics of absorption and regeneration, and heats of absorption and regeneration”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 167, pp. 97–107, 2016.
- [70] T. Ávalos-Rendón, H. Pfeiffer, “High CO<sub>2</sub> Chemisorption in  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition”, *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 3110–3114, 2012.
- [71] B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, H. Pfeiffer, “CO Oxidation and Subsequent CO<sub>2</sub> Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, pp. 9880–9886, Sep. 2016.
- [72] G. Qi, L. Fu, B. H. Choi, E. P. Giannelis, “Efficient CO<sub>2</sub> sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 7368, 2012.
- [73] D.-A. Yang, H.-Y. Cho, J. Kim, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, “CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 6465–6473, 2012.
- [74] H. Li, K. Haas-santo, U. Schygulla, R. Dittmeyer, “Inorganic microporous membranes for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> separation — Review of experimental and modeling progress”, *Chemical Engineering Science*, vol. 127, pp. 401–417, 2015.
- [75] H. Borjigin, “Synthesis and Characterization of High Performance Polymers for Gas Separation Membranes”, Dissertation submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2015.
- [76] J. Ida, Z. Yang, J. Y. S. Lin, “Novel Ceramic Membrane for High Temperature Carbon Dioxide Separation”, Technical Progress Report, University of Cincinnati Department of Chemical Engineering, 2001.
- [77] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, “Zeolite membranes - state of their development and perspective”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 38, pp. 3–24, 2000.
- [78] J. Caro, M. Noack, “Zeolite membranes - Recent developments and progress,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, pp. 215–233, 2008.



- [79] M. Younas, L. L. Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, “Recent Advancements , Fundamental Challenges , and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>”, *Energy Fuels*, vol. 30, pp. 8815–8831, 2016.
- [80] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, X. Zheng, “Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 10012–10018, 2013.
- [81] H. Herzog, D. Golomb, “Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use”, *Encyclopedia of Energy*, vol. 1, pp. 1–11, 2004.
- [82] H. Chalmers, J. Gibbins, “Carbon capture and storage: the ten year challenge”, *J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 224, pp. 505–518, 2015.
- [83] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, “Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and te utilization of CO<sub>2</sub>”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 7281–7305, 2012.
- [84] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J. M. Amann, C. Bouallou, “Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, pp. 53–62, 2010.
- [85] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, “Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, pp. 1609–1624, 2011.
- [86] A. E. Creamer, B. Gao, “Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture: A Critical Review”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, pp. 7276–7289, 2016.
- [87] A. Ra, M. Panahi, K. Rajab, “CO<sub>2</sub> utilization through integration of post-combustion carbon capture process with Fischer-Tropsch gas-to-liquid ( GTL ) processes”, *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, vol. 18, pp. 98–106, 2017.
- [88] S. Zhao et al., “Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments”, *J. Memb. Sci.*, vol. 511, pp. 180–206, 2016.
- [89] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Van Dijk, M. Carbo, “Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 167–187, 2015.
- [90] F. Zhao et al., “Water-Gas Shift Reaction on Ni – W – Ce Catalysts: Catalytic Activity

- and Structural Characterization”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 2528–2538, 2014.
- [91] N. A. Baronskaya, T. P. Minyukova, A. A. Khassin, T. M. Yurieva, V. N. Parmon, “Enhancement of water – gas shift reaction efficiency: catalysts and the catalyst bed arrangement”, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 79, pp. 1027–1046, 2010.
- [92] B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, T. F. Wall, “Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 31, pp. 283–307, 2005.
- [93] H. I. Mathekga, B. O. Oboirien, B. C. North, “A review of oxy-fuel combustion in fluidized bed reactors”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 40, pp. 878–902, 2016.
- [94] M. A. Habib, H. M. Badr, S. F. Ahmed, K. Mezghani, S. Imashuku, “A review of recent developments in carbon capture utilizing oxy-fuel combustion in conventional and ion transport membrane systems”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 35, pp. 741–764, 2011.
- [95] N. MacDowell et al., “An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, p. 1645, 2010.
- [96] S. Wang, S. Yan, X. Ma, J. Gong, “Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 3805, 2011.
- [97] M. K. Mondal, H. K. Balsora, P. Varshney, “Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review”, *Energy*, vol. 46, pp. 431–441, 2012.
- [98] G. Tilekar, K. Shinde, K. Kale, R. Raskar, A. Gaikwad, “The capture of carbon dioxide by transition metal aluminates, calcium aluminate, calcium zirconate, calcium silicate and lithium zirconate”, *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 5, pp. 477–491, 2011.
- [99] B. Van Der Zwaan, K. Smekens, “CO<sub>2</sub> Capture and Storage with Leakage in an Energy-Climate Model”, *Env. Model Assess.*, vol. 14, pp. 135–148, 2009.
- [100] A. A. Olajire, “CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications: A review,” *Energy*, vol. 35, pp. 2610–2628, 2010.
- [101] A. B. Rao, E. S. Rubin, “A Technical , Economic , and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, pp. 4467–4475, 2002.
- [102] A. Aroonwilas, A. Veawab, “Characterization and Comparison of the CO<sub>2</sub> Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column”, *Ind. Eng.*

- Chem. Res., vol. 43, pp. 2228–2237, 2004.
- [103] R. Luebke, F. F. Eubank, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, M. Eddaoudi, “The unique rht-MOF platform, ideal for pinpointing the functionalization and CO<sub>2</sub> adsorption relationship”, Chem. Commun., vol. 48, pp. 1455–1457, 2012.
- [104] J. J. Gassensmith et al., “Strong and Reversible Binding of Carbon Dioxide in a Green Metal-Organic Framework”, J Am Chem Soc, vol. 133, pp. 15312–15315, 2011.
- [105] J. Silvestre-Albero, A. Wahby, D.-E. Antonio, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, “Ultrahigh CO<sub>2</sub> adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature”, Chem. Commun., vol. 47, pp. 6840–6842, 2011.
- [106] A. Laybourn et al., “Branching out with amination: microporous organic polymers from difunctional monomers”, Polym. Chem., vol. 3, pp. 533–537, 2012.
- [107] M. G. Rabbani, H. M. El-kaderi, “Synthesis and Characterization of Porous Benzimidazole-Linked Polymers and Their Performance in Small Gas Storage and Selective Uptake”, Chemistry Mater., vol. 24, pp. 1511–1517, 2012.
- [108] B. Kiskan, M. Antonietti, J. Weber, “Teaching New Tricks to an Old Indicator: pH-Switchable, Photoactive Microporous Polymer Networks from Phenolphthalein with Tunable CO<sub>2</sub> Adsorption Power”, Macromolecules, vol. 45, pp. 1356–1361, 2012.
- [109] Z. Lu, C. B. Knobler, H. Furukawa, B. Wang, G. Liu, O. M. Yaghi, “Synthesis and Structure of Chemically Stable Metal - Organic Polyhedra”, J Am Chem Soc, vol. 131, pp. 8875–8883, 2009.
- [110] N. Ahlsten, A. Ziadi, G. Zhao, A. E. Garcia-bennett, N. Hedin, “Mechanisms and Kinetics for Sorption of CO<sub>2</sub> on Bicontinuous Mesoporous Silica Modified with n - Propylamine”, Langmuir, vol. 27, pp. 11118–11128, 2011.
- [111] F. Fujishiro, Y. Nakazawa, “Reversible Reaction with CO<sub>2</sub> and Control of CO<sub>2</sub> Absorption/Desorption Properties of Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Solid Solutions”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 97, pp. 3034–3036, 2014.
- [112] H. Lepaumier, D. Picq, P. Carrette, “Degradation Study of new solvents for CO<sub>2</sub> capture in post-combustion”, in 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2008, pp. 893–900.
- [113] S. Chool, B. Yun, T. Jin, C. Kul, Y. Soo, J. Chang, “CO<sub>2</sub> absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents”, Catal. Today, vol. 111, pp. 385–390, 2006.

- [114] P. Mores, N. Scenna, S. Mussati, "A rate based model of a packed column for CO<sub>2</sub> absorption using aqueous monoethanolamine solution", *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 6, pp. 21–36, 2012.
- [115] R. Xiong, J. Ida, Y. S. Lin, "Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, pp. 4377–4385, 2003.
- [116] M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa, "Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, pp. 485–487, 2002.
- [117] H. a Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, "Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) on Lithium Oxide (Li<sub>2</sub>O)", *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 2307–2310, 2006.
- [118] H. Pfeiffer, P. Bosch, "Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)", *Chemistry Mater.*, vol. 17, pp. 1704–1710, 2005.
- [119] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable , Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons", *J. Org. Chem.*, vol. 74, pp. 487–498, 2009.
- [120] B. Hu, C. Guild, S. L. Suib, "Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products", *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 1, pp. 18–27, 2013.
- [121] B. M. Bhanage, M. Arai, *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, Springer, 2014.
- [122] S. Sankaranarayanan, K. Srinivasan, "Carbon dioxide - A potential raw material for the production of fuel, fuel additives and bio-derived chemicals", *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 1252–1262, 2012.
- [123] T. Sakakura, K. Kohno, "The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide", *Chem. Commun.*, pp. 1312–1330, 2009.
- [124] X.-B. Lu, D. J. Darensbourg, "Cobalt catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 1462–1484, 2012.
- [125] A.-A. Shaikh, S. Sivaram, "Organic Carbonates", *Chem Rev*, vol. 96, pp. 951–976,

1996.

- [126] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, “Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts”, *Org Lett*, vol. 4, pp. 2561–2563, 2002.
- [127] S. Fang, K. Fujimoto, “Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base”, *Appl Catal Gen*, vol. 142, pp. 1–3, 1996.
- [128] M. Aresta, S. Quaranta, “Carbon dioxide: a substitute for phosgene”, *Chemtech*, vol. 27, pp. 32–40, 1997.
- [129] A. Shaikh, S. Shivaram, “Organic carbonates,” *Chem Rev*, vol. 96, pp. 951–957, 1995.
- [130] S. Sakakura, J. Choi, H. Yasuda, “Transformation of carbon dioxide”, *Chem Rev*, vol. 107, pp. 2365–2387, 2007.
- [131] Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, G. Yang, B. Han, “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid promoted by a diamine-functionalized ionic liquid”, *ChemSusChem*, vol. 3, pp. 234–238, 2009.
- [132] A. Miller, J. Labinger, J. Bercaw, “Trialkylborane-assisted CO<sub>2</sub> reduction by late transition metal hydrides”, *Organometallics*, vol. 30, pp. 4308–4314, 2011.
- [133] C. Huff, M. Sanford, “Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol”, *J Am Chem Soc*, vol. 133, pp. 18122–18125, 2011.
- [134] J.-M. Lavoie, “Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation”, *Front. Chem.*, vol. 2, p. 81, 2014.
- [135] A. Serrano-Lotina, A. J. Martin, M. A. Folgado, L. Daza, “Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 12342–12350, 2012.
- [136] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, “Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 60, pp. 107–116, 2005.
- [137] A. G. Bhavani, W. Y. Kim, J. S. Lee, “Barium substituted lanthanum manganite perovskite for CO<sub>2</sub> reforming of methane”, *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 1537–1544, 2013.
- [138] K. Tao et al., “Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel-alumina composite catalyst”, *Chem. Eng. J.*, vol. 221, pp. 25–31, 2013.
- [139] Y. a Daza, R. a Kent, M. M. Yung, J. N. Kuhn, “Carbon dioxide conversion by reverse

- water gas shift chemical looping on perovskite-type oxides”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 5828-5837, 2014.
- [140] I. Sen, A. K. Avci, “Exhaust gas reforming of methane in a catalytic microchannel reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 1760–1767, 2014.
- [141] M. Broda, A. M. Kierzkowska, C. R. Müller, “Sorbent-Enhanced Steam Methane Reforming Reaction Studied over a Ca-Based CO<sub>2</sub> Sorbent and Ni Catalyst”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, pp. 1496–1502, 2013.
- [142] E. Ochoa-Fernandez, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Ronning, A. Holmen, D. Chen, “Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation”, *Catal. Today*, vol. 106, pp. 41–46, 2005.
- [143] Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, “Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of nickel content”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 247–252, 2013.
- [144] X. Zhu, Q. Li, Y. He, Y. Cong, W. Yang, “Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors”, *J. Memb. Sci.*, vol. 360, pp. 454–460, 2010.
- [145] Y. Zeng, Y. S. Lin, “Synthesis and properties of copper and samarium doped yttria-bismuth oxide powders and membranes”, *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 1271–1276, 2001.
- [146] M. G. Buonomenna, J. Bae, “Membrane processes and renewable energies”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1343–1398, 2015.
- [147] S. Hwang, “Fundamentals of membrane transport”, *Korean J Chem Eng*, vol. 28, pp. 1–15, 2011.
- [148] R. S. A. de Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, “Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes”, *J. Memb. Sci.*, vol. 104, pp. 81–100, 1995.
- [149] S. . Stern, “Polymers for gas separations - The next decade”, *J. Memb. Sci.*, vol. 94, pp. 1–65, 1994.
- [150] Z. Ying, Y. Thiam, L. Chew, P. Wei, A. R. Mohamed, S-P Chai, “Synthesis and performance of microporous inorganic membranes for CO<sub>2</sub> separation : a review”, *J. Porous Mater*, vol. 20, pp. 1457–1475, 2013.

- [151] X. Dong, Y. S. Lin, “Catalyst-free ceramic-carbonate dual phase membrane reactor for hydrogen production from gasifier syngas”, *J. Memb. Sci.*, vol. 520, pp. 907–913, 2016.
- [152] Y. Huang, D. R. Paul, “Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 46, pp. 2342–2347, 2007.
- [153] K. Man, K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. Chi, E. Tsang, “Recent Advances in CO<sub>2</sub> Capture and Utilization”, *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 893–899, 2008.
- [154] M. Anderson, Y. S. Lin, “Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation”, *J. Memb. Sci.*, vol. 357, pp. 122–129, 2010.
- [155] P. H. Stau et al., “Greening Coal : Breakthroughs and Challenges in Carbon Capture and Storage”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 8597–8604, 2011.
- [156] L. Petrescu, C. Cormos, “Environmental assessment of IGCC power plants with pre-combustion CO<sub>2</sub> capture by chemical & calcium looping methods”, *J. Clean. Prod.*, vol. 158, pp. 233–244, 2017.
- [157] S. P. Kaldis, G. Skodras, G. P. Sakellaropoulos, “Energy and capital cost analysis of CO<sub>2</sub> capture in coal IGCC processes via gas separation membranes”, vol. 85, pp. 337–346, 2004.
- [158] I. Wender, “Reactions of synthesis gas”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 48, pp. 189–297, 1996.
- [159] J. R. Rostrup-Nielsen, “Syngas in perspective”, *Catal. Today*, vol. 71, pp. 243–247, 2002.
- [160] N. Gnanapragasam, B. Reddy, M. Rosen, “Reducing CO<sub>2</sub> emissions for an IGCC power generation system : Effect of variations in gasifier and system operating conditions”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, pp. 1915–1923, 2009.
- [161] A. D. Ebner, J. A. Ritter, A. D. Ebner, J. A. R. S. Adsorption, “State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries”, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 1273–1421, 2009.
- [162] N. Du, H. B. Park, M. M. Dal-Cin, M. D. Guiver, “Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO<sub>2</sub> separations”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp.

7306–7322, 2012.

- [163] K. Ramasubramanian, Y. Zhao, W. S. W. Ho, “CO<sub>2</sub> Capture and H<sub>2</sub> Purification: Prospects for CO<sub>2</sub> -Selective Membrane Processes”, *AIChE J.*, vol. 59, pp. 1033–1045, 2013.
- [164] P. Luis, T. Van Gerven, B. Van Der Bruggen, “Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, pp. 419–448, 2012.
- [165] K. Ramasubramanian, H. Verweij, W. S. W. Ho, “Membrane processes for carbon capture from coal-fired power plant flue gas : A modeling and cost study”, *J. Memb. Sci.*, vol. 421–422, pp. 299–310, 2012.
- [166] Z. Rui, M. Anderson, Y. Li, Y. S. Lin, “Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation”, *J. Memb. Sci.*, vol. 417–418, pp. 174–182, 2012.
- [167] T. Chew, A. L. Ahmad, S. Bhatia, “Ordered mesoporous silica ( OMS ) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 153, pp. 43–57, 2010.
- [168] M. Noack, P. Ko, V. Seefeld, P. Toussaint, G. Georgi, J. Caro, “Influence of the Si / Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes”, *Micropo.*, vol. 79, pp. 329–337, 2005.
- [169] Y. Sakamoto, K. Nagata, K. Yogo, K. Yamada, “Preparation and CO<sub>2</sub> separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 101, pp. 303–311, 2007.
- [170] X. Gu, J. Dong, T. M. Nenoff, “Synthesis of Defect-Free FAU-Type Zeolite Membranes and Separation for Dry and Moist CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> Mixtures”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, pp. 937–944, 2005.
- [171] S. Li, C. Q. Fan, “High-Flux SAPO-34 Membrane for CO<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> Separation”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, pp. 4399–4404, 2010.
- [172] D. Wook, S. H. Hyun, “Synthesis and CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 85, pp. 313–323, 2005.
- [173] H. Yang et al., “Progress in carbon dioxide separation and capture: A review”, *J. Environ. Sci.*, vol. 20, pp. 14–27, 2008.



- [174] A. Burggraaf, K. Keizer, "Synthesis of Inorganic Membranes", in *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics, and Applications*, 1991, pp. 10–63.
- [175] M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, "Alumina-Supported SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 5412–5413, 2008.
- [176] R. Uhlhorn, K. Keizer, A. Burggraaf, "Gas and surface diffusion in modified  $\gamma$ -alumina systems", *J. Memb. Sci.*, vol. 46, pp. 225–241, 1989.
- [177] Y. Cho, K. Han, K. Lee, "Separation of CO<sub>2</sub> by modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes at high temperature", *J. Memb. Sci.*, vol. 104, pp. 219–230, 1995.
- [178] Y. Hasegawa, T. Tanaka, K. Watanabe, B. Jeong, K. Kusakabe, S. Morooka, "Separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Systems Using Ion-exchanged FAU-type Zeolite Membranes with Different Si/Al Ratios", *Korean J Chem Eng*, vol. 19, pp. 309–313, 2002.
- [179] J. C. Poshusta, V. A. Tuan, E. A. Pape, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Separation of Light Gas Mixtures Using SAPO-34 Membranes", *AIChE J.*, vol. 46, pp. 779–789, 2000.
- [180] K. Kusakabe, M. Yamamoto, S. Morooka, "Gas permeation and micropore structure of carbon molecular sieving membranes modified by oxidation", *J. Memb. Sci.*, vol. 149, pp. 59–67, 1998.
- [181] J. E. Koresh, A. Sofer, "Molecular Sieve Carbon Permselective Membrane. Part I. Presentation of a New Device for Gas Mixture Separation", *Sep. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 723–734, 1983.
- [182] O. A. Savinskaya, A. P. Nemudry, "Oxygen permeability and structural features of SrFe<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  membranes", *J. Memb. Sci.*, vol. 459, pp. 45–51, 2014.
- [183] Y. Kathiraser, Z. Wang, N. T. Yang, S. Zahid, S. Kawi, "Oxygen permeation and stability study of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (LSCG) hollow fiber membrane with exposure to CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and He", *J. Memb. Sci.*, vol. 427, pp. 240–249, 2013.
- [184] V. V. Kharton et al., "Composite Membranes", vol. 147, pp. 2814–2821, 2000.
- [185] X. Bi, X. Meng, P. Liu, N. Yang, Z. Zhu, R. Ran, "A novel CO<sub>2</sub>-resistant ceramic dual-phase hollow fiber membrane for oxygen separation", *J. Memb. Sci.*, vol. 522, pp. 91–99, 2017.

- [186] S. J. Chung, J. H. Park, D. Li, J. I. Ida, I. Kumakiri, J. Y. S. Lin, “Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature carbon dioxide separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 7999–8006, 2005.
- [187] Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y. S. Lin, “Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO<sub>2</sub> permeation membrane”, *Catal. Today*, vol. 148, pp. 303–309, 2009.
- [188] J. L. Wade, C. Lee, A. C. West, K. S. Lackner, “Composite electrolyte membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation”, *J. Memb. Sci.*, vol. 369, pp. 20–29, 2011.
- [189] L. Zhang et al., “High CO<sub>2</sub> permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO<sub>2</sub> separation membranes”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 8310, 2012.
- [190] B. Lu, Y. S. Lin, “Synthesis and characterization of thin ceramic-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation”, *J. Memb. Sci.*, vol. 444, pp. 402–411, 2013.
- [191] X. Dong, J. Ortiz Landeros, Y. S. Lin, “An asymmetric tubular ceramic-carbonate dual phase membrane for high temperature CO<sub>2</sub> separation”, *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 9654–6, 2013.
- [192] T. T. Norton, J. Ortiz-Landeros, Y. S. Lin, “Stability of La-Sr-Co-Fe oxide-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation at high temperatures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 2432–2440, 2014.
- [193] J. Ortiz-Landeros, T. Norton, Y. S. Lin, “Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 104, pp. 891–898, 2013.
- [194] T. T. Norton, Y. S. Lin, “Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature”, *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 172–179, 2014.
- [195] T. T. Norton, B. Lu, Y. S. Lin, “Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes”, *J. Memb. Sci.*, vol. 467, pp. 244–252, 2014.
- [196] H. Kawamura, T. Yamaguchi, B. Nair, K. Nakagawa, S. Nakao, “Dual-ion conducting lithium zirconate-based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation”, *J. Chem.*

- Eng. Jpn., vol. 38, pp. 322–328, 2005.
- [197] T. Yamaguchi, T. Niitsuma, B. N. Nair, K. Nakagawa, “Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation”, *J. Memb. Sci.*, vol. 294, pp. 16–21, 2007.
- [198] O. Kwon, G. Choi, “Electrical conductivity of thick film YSZ”, *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 3057–3062, 2006.
- [199] J. G. Cheng, S. W. Zha, J. Huang, X. Q. Liu, G. Y. Meng, “Sintering behavior and electrical conductivity of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> powder prepared by the gel-casting process”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, pp. 791–795, 2003.
- [200] S. Banerjee, P. S. Devi, D. Topwal, S. Mandal, K. Menon, “Enhanced ionic conductivity in Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>: Unique effect of calcium Co-doping”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 2847–2854, 2007.
- [201] W. Huang, P. Shuk, “Properties of sol-gel prepared Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid electrolytes”, *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 23–27, 1997.
- [202] S. G. Patrício, E. Papaioannou, G. Zhang, I. S. Metcalfe, F. M. B. Marques, “High performance composite CO<sub>2</sub> separation membranes”, *J. Memb. Sci.*, vol. 471, pp. 211–218, 2014.
- [203] S. G. Patrício, C. M. C. Soares, C. F. N. Santos, F. M. L. Figueiredo, F. M. B. Marques, “Ceria-based substrates for CO<sub>2</sub> separation membranes”, *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 248–252, 2014.
- [204] C. M. C. Soares, S. G. Patrício, F. M. L. Figueiredo, F. M. B. Marques, “Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5424–5432, 2014.
- [205] M. Benamira et al., “Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications : I . A thermal, structural and morphological insight”, *J. Power Sources*, vol. 196, pp. 5546–5554, 2011.
- [206] B. Zhu, X. Liu, P. Zhou, X. Yang, Z. Zhu, W. Zhu, “Innovative solid carbonate - ceria composite electrolyte fuel cells”, *Electrochem. commun.*, vol. 3, pp. 566–571, 2001.
- [207] G. Meng, Q. Fu, S. Zha, C. Xia, X. Liu, D. Peng, “Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria-based composite electrolytes”, *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 533–537, 2002.

- [208] C. Xia et al., “A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction”, *J. Power Sources*, vol. 188, pp. 156–162, 2009.
- [209] A. Rondao, S. Patricio, F. Figueiredo, F. Marques, “Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite electrolytes,” *In. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, pp. 5497–5506, 2013.
- [210] M. Zuo, S. Zhuang, X. Tan, B. Meng, N. Yang, S. Liu, “Ionic conducting ceramic-carbonate dual phase hollow fibre membranes for high temperature carbon dioxide separation”, *J. Memb. Sci.*, vol. 458, pp. 58–65, 2014.
- [211] Y. Liu, L. Fan, Y. Cai, W. Zhang, B. Wang, B. Zhu, “Superionic Conductivity of  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , and  $\text{Nd}^{3+}$  Triple-Doped Ceria through Bulk and Surface Two-Step Doping Approach”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 23614–23623, 2017.
- [212] Y. C. Wu, C. C. Lin, “The microstructures and property analysis of aliovalent cations ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) co-doped ceria-base electrolytes after an aging treatment”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 7988–8001, 2014.
- [213] W. Zajac, J. Molenda, “Electrical conductivity of doubly doped ceria”, *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 154–158, 2008.
- [214] Y. Xia, X. Liu, Y. Bai, H. Li, X. Deng, “Electrical properties optimization of calcium Co-doping”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 11934–11940, 2012.
- [215] M. Kahlaoui, A. Inoubli, S. Chefi, A. Kouki, A. Madani, C. Chefi, “Electrochemical and structural study of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_{1.9}$  electrolyte materials for SOFC”, *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 6175–6182, 2013.
- [216] S. Ramesh, K. C. J. Raju, “Preparation and characterization of  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Gd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_x\text{O}_2$  electrolyte for IT-SOFCs”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 10311–10317, 2012.
- [217] N. Singh, N. K. Singh, D. Kumar, O. Parkash, “Effect of co-doping of Mg and La on conductivity of ceria”, *J. Alloys Compd.*, vol. 519, pp. 129–135, 2012.
- [218] X. Zhu, Y. Liu, Y. Cong, W. Yang, “ $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  dual-phase membranes: One-pot synthesis and stability in a  $\text{CO}_2$  atmosphere”, *Solid State Ionics*, vol. 253, pp. 57–63, 2013.
- [219] Q. Zeng, Y. bo Zuo, C. gang Fan, C. sheng Chen, “ $\text{CO}_2$ -tolerant oxygen separation membranes targeting  $\text{CO}_2$  capture application”, *J. Memb. Sci.*, vol. 335, pp. 140–144,

2009.

- [220] M. J. Ramírez-moreno, I. C. Romero-ibarra, J. Ortiz-landeros, H. Pfeiffer, “Alkaline and Alkaline-Earth Ceramic Oxides for CO<sub>2</sub> Capture, Separation and Subsequent Catalytic Chemical Conversion”, CO<sub>2</sub> Sequestration Valorization, pp. 403–441, 2014.
- [221] “Advanced carbonate fuel cell technology in carbon capture and storage.”, ExxonMobil and Fuelcellenergy, [Online]. Available: <http://corporate.exxonmobil.com/en/technology/carbon-capture-and-storage/advanced-carbonate-fuel-cell-technology/advanced-carbonate-fuel-cell-technology>.
- [222] X. Ding, Y. Liu, L. Gao, L. Guo, “Synthesis and characterization of doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method”, J. Alloys Compd., vol. 458, pp. 346–350, 2008.
- [223] O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, J. Ortiz-Landeros, “Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> as possible oxidation catalyst and assessment of the CaO addition in the coupled CO oxidation - CO<sub>2</sub> capture process”, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 56, pp. 6124-6130, 2017.
- [224] J. Bergmann, R. Kleeberg, “Rietveld Analysis of Disordered Layer Silicates”, Mater. Sci. Forum, vol. 278–281, pp. 300–305, 1998.
- [225] N. Doebelin, R. Kleeberg, “Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN”, J. Appl. Crystallogr., vol. 48, pp. 1573–1580, 2015.
- [226] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials., 2nd ed. New York: Wiley & Sons, 1974.
- [227] K. G. Harry, A. Johnson, “A non-destructive technique for measuring ceramic porosity using liquid nitrogen”, Journal of Archaeological Science, vol. 31, pp. 1567-1575, 2004.
- [228] J. Kim, Y. S. Lin, “Synthesis and Characterization of Suspension-Derived, Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 82, pp. 2641–2646, 1999.
- [229] M. R. Landry, “Thermoporometry by differential scanning calorimetry: Experimental considerations and applications”, Thermochim. Acta, vol. 433, pp. 27–50, 2005.
- [230] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy, R. P. T. Tomkins, “Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems”, Report, Washington DC, 1979.

- [231] E. Ruiz-Trejo, J. Santoyo-Salazar, R. Vilchis-Morales, A. Benitez-Rico, F. Gomez-Garcia, C. Flores-Morales, J. Chavez-Carvayar, G. Tavizon, "Microstructure and electrical transport in nano-grain sized  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  ceramics", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 3093–3100, 2007.
- [232] M. Dudek, A. Rapacz-Kmita, M. Mroczkowska, M. Mosiałek, G. Mordarski, "Co-doped ceria-based solid solution in the  $CeO_2$ - $M_2O_3$ - $CaO$ ,  $M = Sm, Gd$  system", *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 4387–4394, 2010.
- [233] Z. Khakpour, A. Yuzbashi, A. Maghsodipour, K. Ahmadi, "Electrical conductivity of Sm-doped  $CeO_2$  electrolyte produced by two-step sintering", *Solid State Ionics*, vol. 227, pp. 80–85, 2012.
- [234] E. Y. Pikalova, V. I. Maragou, A. N. Demina, A. K. Demin, P. E. Tsiakaras, "The effect of co-dopant addition on the properties of  $Ln_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  ( $Ln = Gd, Sm, La$ ) solid-state electrolyte", *J. Power Sources*, vol. 181, pp. 199–206, 2008.
- [235] S. Ramesh, K. C. J. Raju, C. V. Reddy, "Synthesis and Characterization of Co-Doped Ceria Ceramics by Sol-Gel Method", *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, vol. 70, pp. 143–147, 2011.
- [236] S. Omar, E. D. Wachsman, J. C. Nino, "Higher conductivity  $Sm^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  co-doped ceria-based electrolyte materials", *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1890–1897, 2008.
- [237] A. Trovarelli, "Catalysis by ceria and related materials", *Catalytic science series*, vol. 2, p. 508, 2005.
- [238] A. K. Dua, M. Roy, "Principles and Applications of SEM and EDAX," in *Advanced Techniques For Materials Characterization*, vol. 49–51, 2009, pp. 495–513.

## Apéndice A. Sistema bifuncional (CSSO-CaO) para la oxidación de CO y la captura de CO<sub>2</sub>.

Se han realizado una gran cantidad de estudios sobre las propiedades catalíticas del CeO<sub>2</sub> y su compatibilidad con muchos otros catalizadores metálicos. Esto se debe a las propiedades de reducción y oxidación del cerio, el cual puede cambiar de número de oxidación Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>, y viceversa. En esta ocasión, se estudiaron las propiedades catalíticas de oxidación de CO para transformarlo a CO<sub>2</sub>.

Se sintetizaron dos diferentes lotes de CSSO uno calcinado a 650 °C y otro a 1000 °C. Los DRX muestran una sola fase (figura A-1), correspondiente al CeO<sub>2</sub>, presente en ambas muestras. Además de que presentan microestructuras diferentes, las imágenes MEB (figura A-2) muestran que CSSO650 y CSSO1000 tiene tamaños promedio de grano alrededor de 10 y 100 nm, respectivamente.

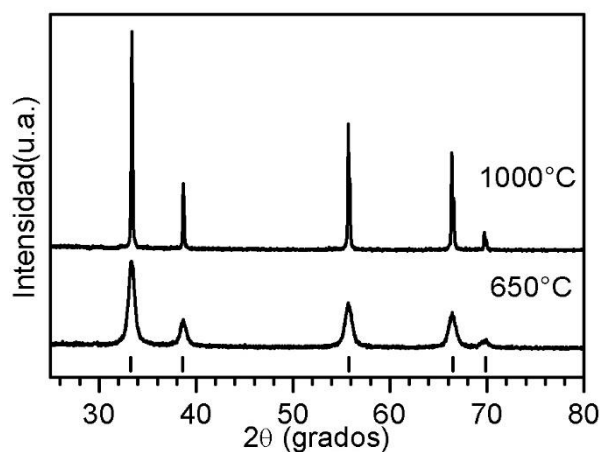


Figura A-1. DRX de CSSO sinterizado a 650 y 1000 °C.

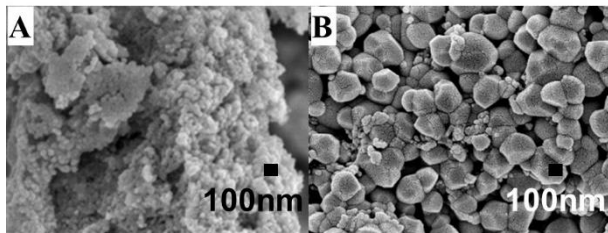


Figura A-2. Imágenes MEB de los polvos CSSO sinterizados a: A) 650 y B) 1000 °C.

Adicionalmente, los resultados de adsorción de nitrógeno (figura A-3) mostraron algunas diferencias. Por un lado ambos análisis mostraron comportamientos de materiales no porosos pero CSSO650 presentó una mínima existencia de mesoporosidad. El área específica calculada fue de 25.6 y 2.6 m<sup>2</sup>/g para CSSO650 y CSSO1000 respectivamente, debido a la diferencia de tamaño de partícula y la mesoporosidad de CSSO650.

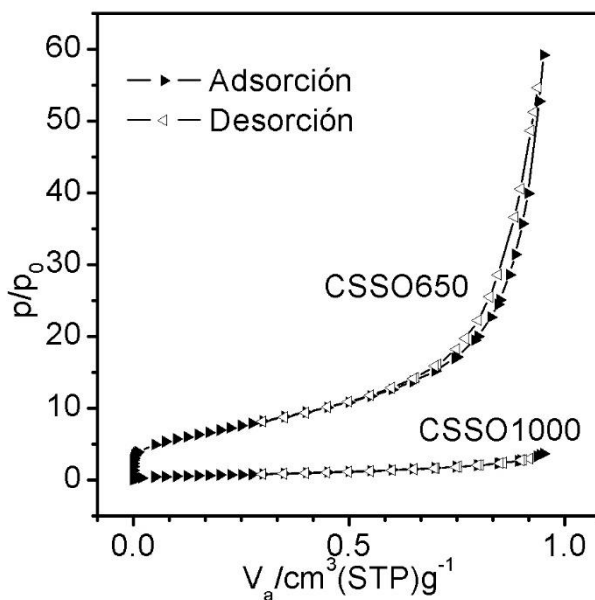


Figura A-3. Resultados de adsorción-desorción de nitrógeno.

Posteriormente se realizó un estudio termogravimétrico de la muestra CSSO1000 en diferentes atmósferas en un intervalo de temperatura de 30 a 900 °C (figura A-4). La muestra



no mostró cambios significativos de peso en atmósferas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  o  $\text{CO}+\text{O}_2$ . Sin embargo, en una atmósfera de  $\text{CO}$  hubo una disminución de peso del 1.3 %, lo cual está asociado con la reducción parcial de la superficie debido a la liberación del oxígeno consumido por la oxidación del  $\text{CO}$ . Cuando se agregó  $\text{O}_2$  al  $\text{CO}$  se observó todo lo contrario, debido a la presión parcial de oxígeno en el flujo de gas la red de oxígenos se mantuvo estequiometricamente estable.

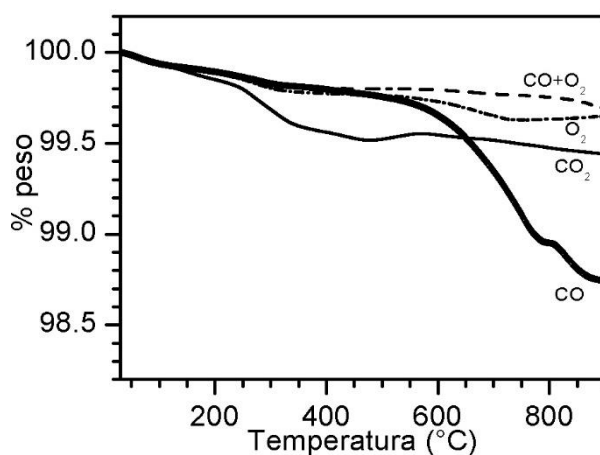


Figura A-4. Termogramas dinámicos de la muestra CSSO1000 en diferentes atmósferas.

Posteriormente se llevó a cabo el estudio del proceso de oxidación de  $\text{CO}$ , la catálisis de las muestras fue evaluada dinámicamente en un reactor conectado a un cromatógrafo de gases. La muestra CSSO650 presentó una actividad catalítica mayor a menores temperaturas que la muestra CSSO1000 (figura A-5). Evidentemente, la diferencia de microestructura afectó los resultados de actividad catalítica.

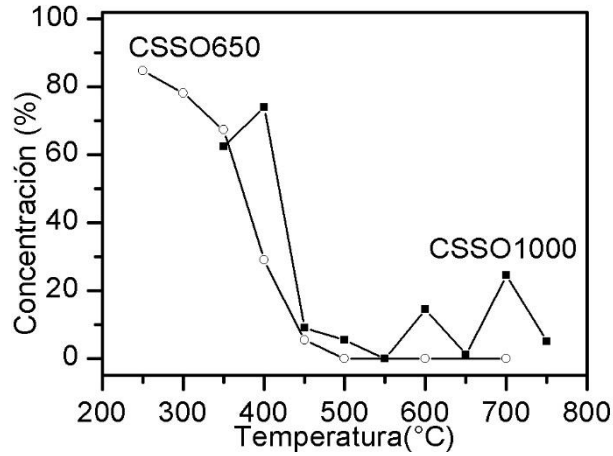


Figura A-5. Conversión de CO de las muestras CSSO.

Un análisis más detallado sobre la reacción catalítica de la oxidación de CO se realizó con la muestra CSSO1000 (figura A-6), a temperaturas menores a 240 °C no hubo aparente reacción entre el CO y O<sub>2</sub>, pero entre 240 y 900 °C se observó la conversión a CO<sub>2</sub>. A 600 °C se obtuvo el 100 % de conversión de CO a CO<sub>2</sub>. Entre 650 y 870°C la conversión disminuyó parcialmente debido a los cambios en el equilibrio sorción-desorción.

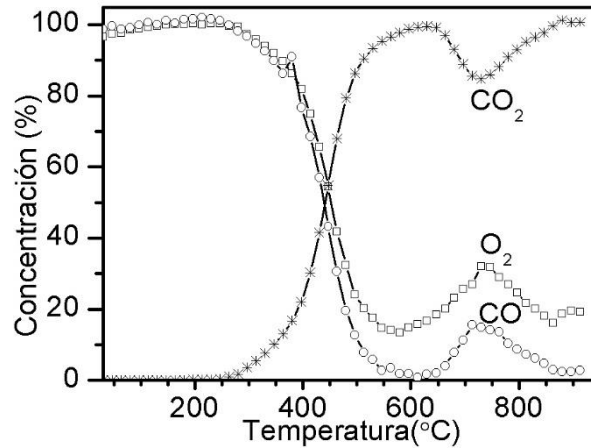


Figura A-6. Evolución dinámica de reactantes (CO y O<sub>2</sub>) y producto (CO<sub>2</sub>) obtenidos con la muestra CSSO1000

Con base en el comportamiento de la muestra observado en la prueba dinámica de oxidación de CO, se efectuaron análisis isotérmicos (figura A-7). Las isotermas a menos de 400 °C presentan una baja eficiencia de conversión de CO (< 30 %). Sin embargo, a altas temperaturas la conversión aumento a 70 %. Tal como en los resultados dinámicos, la máxima conversión se presentó entre 500 y 650 °C.

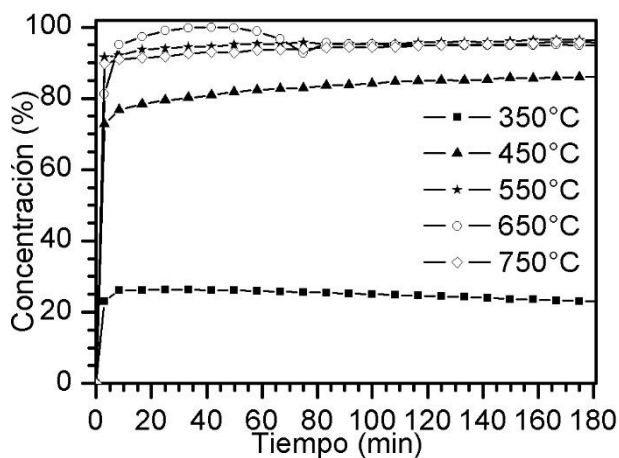


Figura A-7. Formación de CO<sub>2</sub> de la muestra CSSO1000 durante el proceso de oxidación de CO a diferentes isotermas.

Posteriormente a los análisis de oxidación de CO a diferentes isotermas se realizó un análisis de DRX de cada producto (figura A-8). Los DRX no muestran fases secundarias, por lo que no hubo cambio estructural en el CSSO después de las reacciones de oxidación de CO.

Finalmente, después de la reacción de oxidación de CO de la muestra CSSO1000 se agregó CaO para capturar el CO<sub>2</sub> obtenido. Para esto se hizo un arreglo de capas de CSSO1000 y CaO, los resultados de la reacción catalítica y captura de CO<sub>2</sub> en un estudio dinámico se observan en la figura A-9.

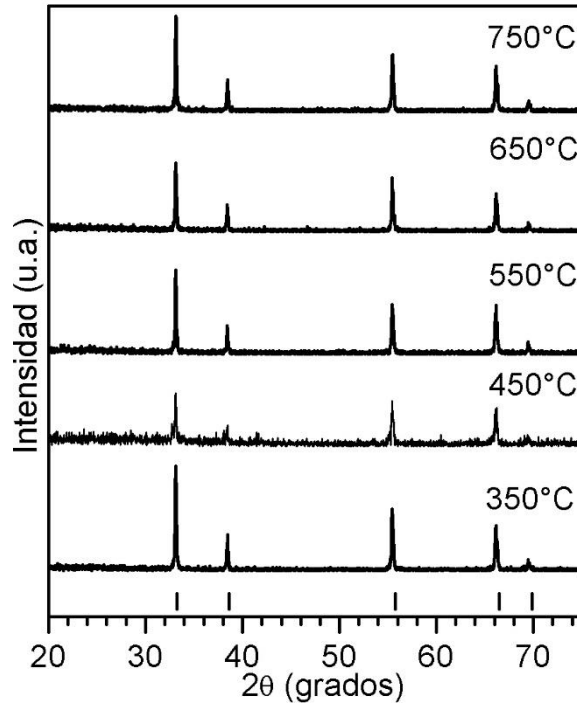


Figura A-8. DRX de la muestra CSSO1000 después de las pruebas de oxidación de CO bajo condiciones isotérmicas.

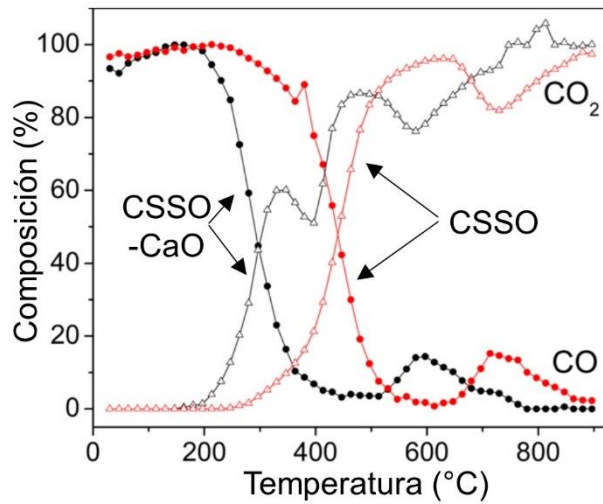


Figura A-9. Evolución dinámica de CO y CO<sub>2</sub> usando CSSO1000 y CSSO1000-CaO.

Se puede observar que la adición de CaO indujo cambios interesantes en la evolución del CO y CO<sub>2</sub>. Primero, en la presencia de CaO el proceso de conversión comenzó en 200 °C y el

100 % de conversión de CO se observó a partir de 480 °C (100 °C menos que en el caso de CSSO1000). El CO<sub>2</sub> presentó el mismo comportamiento, excepto que este presentó dos decrementos drásticos entre 400 y 580°C lo cual se puede asociar a la captura del CO<sub>2</sub> por parte del CaO. Estos resultados mostraron el doble procesos producido por el sistema binario CSSO1000-CaO. Por un lado la oxidación del CO debido a la presencia de CSSO y por otro la absorción química por parte del CaO.

## Apéndice B. Errores de propagación en la medición de valores de conductividad y permeación

Errores de propagación de los resultados de la **Figura 5.2**

**Tabla B-1(a).** Mediciones de conductividad de la ceria dopada con samario.

Temp. (°C)	R ( $\Omega$ )	Error R( $\pm$ )	$\sigma$ (S/cm)	Error $\sigma$ ( $\pm$ )
700	162.195	0.425	0.02493	2.06652E-4
650	286.55	0.36	0.01411	1.24548E-4
600	560.06	1.06	0.00722	6.19152E-5
550	1180.15	2.25	0.00343	2.93642E-5
500	2847.2	2.2	0.00142	1.28052E-5

**Tabla B-1(b).** Mediciones de conductividad de la ceria dopada con samario y codopada con neodimio.

Temp. (°C)	R ( $\Omega$ )	Error R( $\pm$ )	$\sigma$ (S/cm)	Error $\sigma$ ( $\pm$ )
700	142.6	0.05	0.03159	2.25264E-4
650	240.06	0.295	0.01876	1.27324E-4
600	439.135	0.235	0.01026	7.24047E-5
550	900.15	0.95	0.005	3.42975E-5
500	2044.8	1.2	0.0022	1.55046E-5

**Tabla B-1(c).** Mediciones de conductividad de la ceria dopada con samario y codopada con estroncio.

Temp. (°C)	R ( $\Omega$ )	Error R( $\pm$ )	$\sigma$ (S/cm)	Error $\sigma$ ( $\pm$ )
700	128.644	0.235	0.04208	1.62733E-4
650	209.17	0.27	0.02588	1.05545E-4
600	375.645	1.395	0.01441	4.50259E-5
550	714.1	0.16	0.00758	3.40989E-5
500	1542.2	2.9	0.00351	1.35004E-5

Errores de medición de los resultados de la **Figura 5.16**

**Tabla B-2.** Permeación promedio y error de medición de CO<sub>2</sub> de la membrana CSSO-carbonatos sinterizada a 950, 1000 y 1050°C

Temp. (°C)	950°C		1000°C		1050°C	
	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
900	1.7012E-07	4.12806E-09	2.9797E-07	1.91435E-08	3.1553E-07	1.50755E-08
850	7.7039E-08	2.61671E-09	1.2901E-07	8.8448E-09	1.8006E-07	7.0692E-09
800	5.0365E-08	4.73732E-09	5.5335E-08	5.50204E-10	1.3027E-07	2.81964E-09
750	3.6715E-08	2.16357E-09	2.8908E-08	1.33427E-09	9.8188E-08	3.10329E-09
700	1.7682E-08	7.39867E-10	1.5452E-08	2.10387E-09	6.4768E-08	9.50929E-09

Errores de medición de los resultados de la **Figura 5.18**

**Tabla B-3.** Permeación promedio y error de medición de He y CO<sub>2</sub> de la membrana CSSO-carbonatos sinterizada a 1000°C

Temp. (°C)	He		CO <sub>2</sub>	
	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
900	1.2638E-09	8.12502E-11	2.9797E-07	1.91435E-08
850	1.7213E-09	2.27577E-10	1.2901E-07	8.8448E-09
800	2.0118E-10	2.49566E-11	5.5335E-08	5.50204E-10
750	2.2868E-09	2.96711E-09	2.8908E-08	1.33427E-09
700	1.1064E-08	1.34834E-09	1.5452E-08	2.10387E-09

Errores de medición de los resultados de la **Figura 5.19**

**Tabla B-4.** Permeación promedio y error de medición de CO<sub>2</sub> de la membrana CSSO-carbonatos sinterizada 1050°C modificada superficialmente con partículas metálicas.

Temp. (°C)	No modificada		Modificada	
	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
900	3.1553E-07	1.50755E-08	6.1480E-09	3.94065E-10
850	1.8006E-07	7.0692E-09	3.0721E-09	1.12039E-10
800	1.3027E-07	2.81964E-09	1.9589E-09	2.60545E-10
750	9.8188E-08	3.10329E-09	1.7543E-09	1.70057E-10
700	6.4768E-08	9.50929E-09	8.3597E-10	8.73367E-10

Errores de medición de los resultados de la **Figura 6.14**

**Tabla B-5.** Permeación promedio y error de medición de CO<sub>2</sub> de la membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 950, 1050 y 1100°C

Temp. (°C)	950°C		1050°C		1100°C	
	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
900	1.3758E-07	1.38267E-09	1.6671E-07	3.67572E-09	1.1687E-07	7.00335E-10
850	6.8020E-08	2.34737E-09	9.4403E-08	2.46803E-09	4.3627E-08	1.95551E-09
800	3.3198E-08	3.28376E-09	5.2532E-08	8.0349E-10	1.8139E-08	2.95042E-09
750	1.4307E-08	6.17723E-09	2.4945E-08	3.25988E-10	1.2899E-08	4.32757E-09
700	8.9672E-09	3.43403E-09	6.4184E-09	8.00117E-10	6.4340E-09	4.18946E-09

Errores de medición de los resultados de la **Figura 6.16**

**Tabla B-6.** Permeación promedio y error de medición de He y CO<sub>2</sub> de la membrana CSOSSAF-carbonatos sinterizada a 1100°C

Temp. (°C)	He		CO <sub>2</sub>	
	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
900	1.9941E-09	1.4059E-09	1.1687E-07	7.00335E-10
850	1.7039E-09	1.90816E-10	4.3627E-08	1.95551E-09
800	2.3575E-09	1.01136E-10	1.8139E-08	2.95042E-09
750	2.3773E-09	3.15398E-10	1.2899E-08	4.32757E-09
700	2.4739E-09	5.26641E-10	6.4340E-09	4.18946E-09

Errores de medición de los resultados de la **Figura 6.17**

**Tabla B-7.** Permeación promedio y error de medición de CO<sub>2</sub> de la membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100°C utilizando diferentes gases de alimentación.

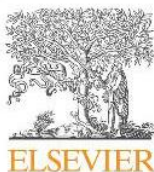
Temp. (°C)	En ausencia de O <sub>2</sub> (P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.00)		En presencia de O <sub>2</sub> (P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.06)	
	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
900	1.1687E-07	7.00335E-10	1.3052E-07	9.9871E-09
850	4.3627E-08	1.95551E-09	7.8052E-08	1.41939E-09
800	1.8139E-08	2.95042E-09	4.3720E-08	6.73497E-10
750	1.2899E-08	4.32757E-09	2.0789E-08	1.88923E-10
700	6.4340E-09	4.18946E-09	1.5028E-08	9.13006E-10



Errores de medición de los resultados de la **Figura 6.20**

**Tabla B-8.** Permeación promedio y error de medición de CO<sub>2</sub>, utilizando diferentes gases de alimentación, de la membrana CSO-SSAF-carbonatos sinterizada a 1100°C y modificada con una capa de Au/Pd.

Temp. (°C)	En ausencia de O <sub>2</sub> (P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.00)		En presencia de O <sub>2</sub> (P' <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.06)	
	J <sub>promedio de</sub> CO <sub>2</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)	J <sub>promedio de</sub> CO <sub>2</sub> (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )	Error J (±)
<b>900</b>	5.2907E-08	6.10149E-09	1.7012E-07	3.25717E-09
<b>850</b>	1.5469E-08	2.34866E-09	1.0087E-07	8.57549E-11
<b>800</b>	6.2287E-09	1.19733E-09	6.1509E-08	6.97688E-10
<b>750</b>	1.8017E-09	1.0958E-09	3.3141E-08	1.05039E-09
<b>700</b>	1.0269E-09	8.63852E-11	1.7371E-08	6.60119E-09



# Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO<sub>2</sub> separation

O. Ovalle-Encinia<sup>a</sup>, H. Pfeiffer<sup>a</sup>, J. Ortiz-Landeros<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 Ciudad de México, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, UPALM, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, CP 07738 Ciudad de México, Mexico

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Ceramic-carbonate  
Dual-phase membrane  
CO<sub>2</sub> permeation  
Perovskite  
Fluorite

## ABSTRACT

In the last years, it has been proposed the use of ceramic-carbonate dense membranes to separate CO<sub>2</sub>, selectively from combustion gas, at high temperatures. The mechanism of CO<sub>2</sub> separation of these membranes involves the transport of O<sup>2-</sup> ions through the ceramic phase of the membrane. Thus, the present study examines the Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> composite to prepare such a ceramic-carbonate membrane, as this composite has been previously reported as an excellent oxygen conductor. Firstly, the composite was prepared by two different synthesis pathways, both based on the EDTA-citrate complexing method. Subsequently, disk shape membrane supports were produced by pressing selected powder samples and they were evaluated in terms of their thermal and chemical stability. Furthermore, ceramic-carbonate membranes were prepared via direct infiltration with molten carbonates and evaluated at high temperatures for the CO<sub>2</sub> separation. Results suggest the possible application of this composite for the fabrication of stable dense membranes performing selective CO<sub>2</sub> separation at high temperatures (700–900 °C).

## 1. Introduction

The industrial activity has increased in the last decades which is directly related with the raise in the fossil fuels consumption and the consequent overproduction of CO<sub>2</sub> emitted to the atmosphere [1]. Since CO<sub>2</sub> is the major greenhouse gas producing the global climate change issue [2,3], many researchers are focused on the development of new materials and technologies for the separation, capture or storage of the CO<sub>2</sub> content in the flue gas emitted from power plants [4] and other industrial processes [5]. Several emerging CO<sub>2</sub> capture technologies have been studied to be applied to pre- and post-combustion processes [6,7]. Moreover, separation technologies such as the so called dense dual-phase membranes have been proposed as an affordable means to reduce hazardous CO<sub>2</sub> emissions. In the later, as the combustion gas is released at high temperatures, it would be convenient to separate CO<sub>2</sub> in the same temperature range [8]. Additionally, the idea of a separation process performed by a membrane at elevated temperatures means that the CO<sub>2</sub> permeated could be used as raw material or carbon source to make reactions such as the dry reforming of methane, producing syngas [9,10].

The dense dual-phase membranes are made of a porous solid

support infiltrated with molten carbonates, wherein the solid support is a metal or an oxygen ionic conductor ceramic phase. The first report of this kind of membranes was published by Lin and coworkers [11]. After that work, several ceramic-carbonate dual-phase systems have been studied to separate CO<sub>2</sub> at high temperatures. Among them, solid oxide phases such as yttrium-doped zirconia, gadolinium-doped ceria and samarium-doped ceria have presented favorable results from the point of view of membrane stability and relatively high CO<sub>2</sub> permeation flux [12,13].

CO<sub>2</sub> permeation, in ceramic-carbonate membranes, is due to the reaction of the oxygen ions coming from the ceramic oxide with the CO<sub>2</sub> feed gas in the upstream side of the membrane. This reaction produces carbonate ions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, see reaction 1), which will pass through the molten carbonates because of a CO<sub>2</sub> partial pressure gradient. Finally, in the downstream side of the membrane the reversible reaction takes place. Therefore, the oxygen ions return to the ceramic phase via the vacancies diffusion process, while CO<sub>2</sub> is released as the permeated gas.



Some perovskites have been analyzed and used to prepare dense ceramic-carbonate membranes, i.e., La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> [14,15]

\* Corresponding author.

E-mail address: [jortizla@ipn.mx](mailto:jortizla@ipn.mx) (J. Ortiz-Landeros).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.021>

Received 16 February 2017; Received in revised form 4 October 2017; Accepted 9 October 2017

Available online 10 October 2017

0376-7388/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

and  $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.5}$  [16]. These perovskites are well known mixed ionic-electronic conductors and it has been concluded that in these cases, the  $\text{CO}_2$  permeation process can take place with or without the presence of  $\text{O}_2$  in the feed gas [17]. Like the case of membranes made of ionic conductors as the solid phase, the surface reaction without  $\text{O}_2$  in the feed gas is described by reaction 1. On the other hand, if a chemical gradient of  $\text{O}_2$  is present, reaction 2 must be considered.



Ceramic-carbonate membranes prepared with perovskites have shown high  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  selectivity values and relatively high permeation flux. However, it is important to mention that these materials have shown certain stability issues due to the perovskite decomposition under low oxygen partial pressures, as well as under  $\text{CO}_2$  rich environments [14].

Recently, a  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  (SDC-SSAF, 75–25 wt%) based composite membrane was analyzed for oxygen permeation [18]. It was observed a high permeation flux from 0.35 to 0.70  $\text{mL cm}^{-2} \text{min}^{-1}$  at 800 to 950 °C, respectively. Additionally, the study showed the membrane stability under a  $\text{CO}_2$  sweeping. Therefore, the fabricated membrane was proposed for the oxy-fuel process. Then, since the mechanism of  $\text{CO}_2$  separation, in the ceramic-carbonate membranes involves the transport of  $\text{O}^{2-}$  ions through the ceramic phase of the membrane; this study examines the SDC-SSAF composite to prepare such a ceramic-carbonate membrane as it has been reported as an excellent oxygen conductor and a chemically stable material under  $\text{CO}_2$  saturated atmospheres.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Synthesis of $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (SDC-SSAF) composite powders

SDC-SSAF powders were synthesized by two methods, as it has been previously proposed by Zhu et al. [19]. The first synthesis method consisted in preparing the composite powders by a so-called one-step approach, via the EDTA-citrate complexing method [19]. Initially, two solutions were prepared; one of the fluorite phase precursor with the corresponding stoichiometric amounts of metal nitrates ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.0% Sigma-Aldrich and  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% Sigma-Aldrich) and another solution of the perovskite phase precursor ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% Sigma-Aldrich,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  99.0% Meyer,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98% Sigma-Aldrich and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98% Meyer). Then, both solutions were dissolved in deionized water, followed by addition of anhydrous citric acid (99.98% Sigma-Aldrich) and EDTA (98.5% Sigma-Aldrich), which was previously dissolved in ammonium hydroxide (28.0–30.0%, BAKER ANALYZED® A.C.S. Reagent). An equimolar ratio between citrate and EDTA were added respect to the total metal ions. Then, pH value was adjusted to 7–8 by adding ammonium hydroxide in both solutions. Finally, both solutions were mixed together to obtain a 75–25 wt% ratio of the fluorite (SDC) and perovskite (SSAF) constituents. This solution was subsequently heated up to 90 °C, while stirring. After water evaporation, a black gel was produced. Then the gel was combusted at about 300 °C to remove the organic matter. The resultant yellow powder was calcined at 650 °C for 10 h and then at 900 °C for 10 h. On the other hand, the second method consisted in synthesizing each pristine phase (SDC and SSAF) separately, using the same combined citric acid-EDTA process [19] as it was described above. Then, the obtained powders were mixed together during 10 min using a SpectroMill II ball mill equipment to finally obtain a mixture of 75 wt% SDC and 25 wt% of SSAF phases.

### 2.2. Preparation of (SDC-SSAF)-carbonate membranes

Firstly, to fabricate the porous supports, approximately 4 g of SDC-SSAF composite powders with 1 wt% of polyvinyl alcohol (PVA) as binder was placed into a 26 mm diameter stainless steel die and pressed up to 6 t for 6 min in a hydraulic press. The pressed disks were then sintered in air for 40 h at 900, 1000 or 1100 °C at 1 °C/min to obtain porous supports. No pore former was added for the fabrication of these supports. After the sintering process, dense dual-phase membranes made of composite (SDC-SSAF)-carbonate were prepared by direct infiltration of porous supports at 600 °C, using an eutectic molten carbonate mixture composed of  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  with a molar ratio of 42.5/32.5/25.0. After the membrane infiltration and cooled down processes, the excess of carbonates remaining on the membrane surface was removed by polishing the membrane in both sides.

### 2.3. Material characterization

A diffractometer (Bruker, D8 Advance) with a  $\text{Cu-K}\alpha$  (1.54059 Å) radiation source operating at 35 kV and 30 mA was used to identify the SDC fluorite and SSAF perovskite crystalline phases after the synthesis and sintering processes, as well as to examine the structural stability of the supports after their exposure to a rich  $\text{CO}_2$  environment. Samples were measured in the 2-theta range of 20–120° with a step size of 0.02°. The phases were identified using the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) data base and crystalline structures were refined with the Rietveld method by using the BGMN program [20] and the graphical interface Profex [21]. Peak profiles were modeled with a Lorentzian function to determine the crystal size anisotropy using the Debye-Scherrer formula [22] and spherical harmonics as base functions to model the reflection width parameters as a function of the Miller indices. Additionally, the membranes morphology was analyzed using a scanning electron microscopy (SEM). The SEM analysis was performed on a JEOL JMS-7600F. The controlled atmosphere experiments were performed to analyze the thermal and chemical stability of the SDC-SSAF composite powders. These experiments consisted in placing the SDC-SSAF disk inside to a tubular furnace at 900 °C for 20 h in a rich  $\text{CO}_2$  environment; wherein the furnace chamber was feed with a 100 vol%  $\text{CO}_2$  gas (Praxair, grade 3.0) using a 60  $\text{mL min}^{-1}$  flow rate; after the test, the products were analyzed by XRD. Additionally, thermogravimetric analyses (TGA) were performed as a first assessment to elucidate the thermal stability of the ceramic-carbonate composite. The dual-phase membrane sample was analyzed using a Q500HR equipment from TA Instruments. Sample was heat treated with a heating rate of 5 °C/min from room temperature to 950 °C. These analyses were carried out under  $\text{CO}_2$  atmosphere, using a gas flow of 60  $\text{mL min}^{-1}$ .

### 2.4. High temperature $\text{CO}_2$ permeation measurements

High temperature  $\text{CO}_2$  permeation measurements were conducted between 700 and 900 °C, using the experimental set-up illustrated in Fig. 1. The (SDC-SSAF)-carbonate membranes were sealed to an inner alumina tube by creating a ceramic sealant paste. The sealant was composed by SDC-SSAF powder mixture sintered at 1000 °C (40 wt%), Pyrex glass powder (50 wt%) and sodium aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 10 wt%), mixed with deionized water. The system was completely sealed inside a 50 mm outer diameter dense alumina tube and heated at a rate of 3 °C/min from room temperature to 900 °C allowing the glass phase to melt and form a tight sealing. The following feed gas mixtures were used for the  $\text{CO}_2$  permeation experiments;  $\text{CO}_2/\text{He}$  (15/15  $\text{mL min}^{-1}$ ) and  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{O}_2$  (15/15/6  $\text{mL min}^{-1}$ ) with  $\text{N}_2$  balanced to 100  $\text{mL min}^{-1}$ . In all cases,  $\text{N}_2$  was used as sweeping gas in the downstream side of the membrane test array. The permeate gas was analyzed with a GC-2014 gas chromatograph (Shimadzu) equipped with a Carboxen-1000 column.

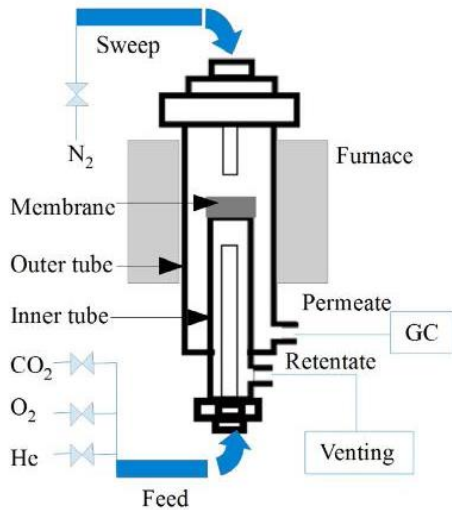


Fig. 1. Representative scheme of the home-made permeation set-up.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Crystal structure and microstructure of the composite powders

After the synthesis process of the single pristine ceramic powders and the composite, X-ray diffraction pattern was obtained for each sample. Fig. 2 shows the XRD patterns of the pristine SDC and SSAF powders as well as the resulting composite, after the ball milling process. The XRD pattern of the SDC sample only showed diffraction peaks indexing with the PDF 43-1002 file, corresponding to the cerium oxide phase with a fluorite crystal structure. Also, the SSAF sample fitted to the perovskite phase corresponding to PDF 28-1227 file. None of these two samples presented the formation of any secondary phases, at least at the XRD detection limit. The mixed sample showed the reflections of both phases, (SDC and SSAF), as it could be expected. Nevertheless, it is important to mention that both phases remained stable after the ball milling process.

Fig. 3 shows the XRD patterns of the composite powders synthesized by one step method and obtained after the calcination at 650 and 900 °C for 10 h. In the first case, XRD profile shows broad reflections that are features of a low crystallinity. Then, after calcination at 650 °C it is evident the peak reflections of the fluorite phase but the perovskite

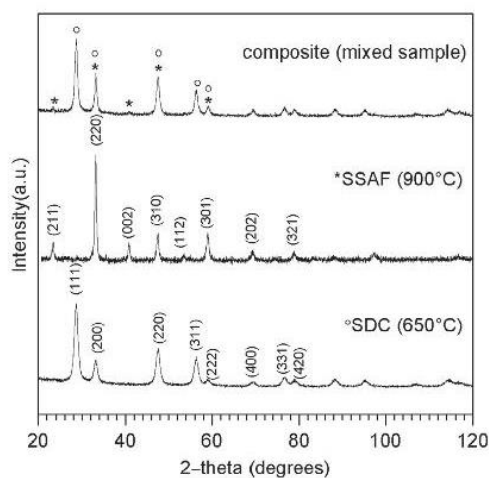


Fig. 2. XRD patterns of SDC, SSAF and composite samples. (\*) SDC fluorite diffraction peaks (PDF43-1002 file) and (°) SSAF perovskite diffraction peaks (PDF 28-1227 file).

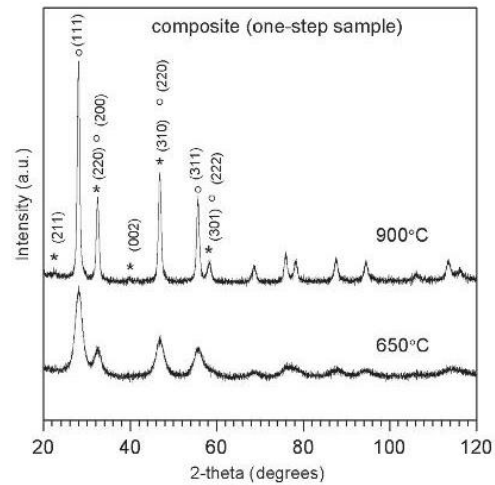


Fig. 3. XRD patterns of the one-step samples after their synthesis at two different temperatures of calcination. (\*) perovskite diffraction peaks (PDF 28-1227 file) and (°) fluorite diffraction peaks (PDF 43-1002 file).

phase reflections are not observed, suggesting that the perovskite phase may have not been completely crystallized at 650 °C. However, the sample heated at 900 °C shows the presence of both, the fluorite and perovskite phases. Although most of the perovskite reflection peaks overlaps with the fluorite reflections, the (211) and (002) perovskite reflections are clearly identified. Moreover (200) fluorite reflection may be enhanced due to the overlapping of the most intense reflection (220) of the perovskite. In both samples, no impurities were observed, therefore, the SDC and SSAF phases present in the composite shown chemical compatibility.

Depending on the synthesis pathway there are certain differences between the mixed and the one step method samples. In this sense a structural analysis of the samples was carried out by Rietveld refinement. The cubic fluorite structure SDC was modeled the FM3M (225) space group, while the SSAF cubic structure was analyzed with the PM-3M (221) space group. Tables 1 and 2 shows the initial crystallographic data for all the crystalline phases and their Rietveld refinement results, respectively. The results in Table 2 does not show remarkable differences between the unit cell parameters of SDC in the three different samples. In other words, the  $\text{Sm}^{3+}$  doping was not affected by the synthesis pathway in fluorite phase. On the other hand, both the SSAF cell parameter and cell volume exhibited slight differences between the different composite samples in comparison with the single sample. Despite more cations are involve in the SSAF phase case, and the evolution of this structure should be more complex; the observed changes can be explained considering that the average cell parameter of the unit cells was affected by the atomic substitution of the species in the

Table 1  
Initial crystallographic information used for the Rietveld refinement method.

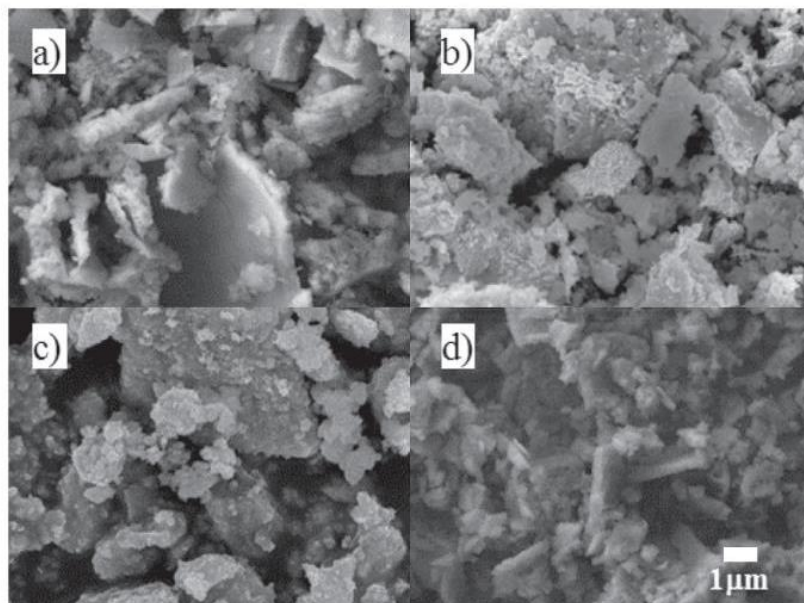
Space group	Cell parameters a(Å)	Atomic positions			
		Atom (site Wyckoff)/occ	x (fracc.)	y (fracc.)	z (fracc.)
SDC FM-3M (225)	5.4110	O (a) 1	1/2	1/2	1/2
		Ce/Sm (c) 0.85/0.15	0	0	0
SSAF PM-3M (221)	3.856	Sr/Sm (b) 0.6/0.4	1/2	1/2	1/2
		Fe/Al (a)	0	0	0
		0.3/0.7			
		O (d) 1	0	0	1/2

**Table 2**  
Rietveld refinement results of the one-step, mixed and single samples after synthesis.

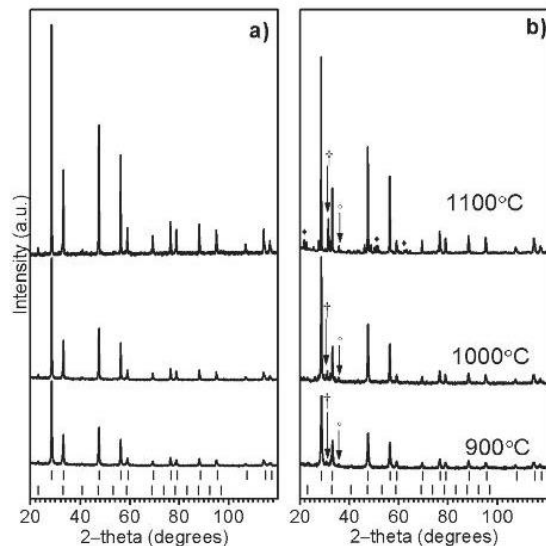
	One-step	Mixed	Single SDC (900 °C)	Single SSAF (900 °C)
Rwp (%)	5.64	5.69	7.49	4.2
$\chi^2$	1.10372	1.1201	1.2442	1.28049
SDC				
a (Å)	5.4371(5)	5.4310(6)	5.4311(1)	–
Vol. cell (Å <sup>3</sup> )	160.73(4)	160.19(5)	160.17(1)	–
wt%	78(1)	73(2)	100	–
SSAF				
a (Å)	3.873(1)	3.8404(7)	–	3.8450(4)
Vol. cell (Å <sup>3</sup> )	58.10(5)	56.64(3)	–	56.84(2)
wt%	22(1)	27(2)	–	100

perovskite sites A and B. In the case of the mixed sample the volumetric change was negligible, but in the one-step sample the  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.64\text{Å}$ ) substitutes to  $\text{Al}^{3+}$  ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.5\text{Å}$ ) and  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r_{\text{Sm}^{3+}} = 0.96\text{Å}$ ) replaces to  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.13\text{Å}$ ) producing a total average dimensional change of 0.78% (relatively to the unit cell of the single sample), which is in agreement with the volume change calculated by Rietveld refinement. Furthermore, regarding the theoretical composition of the composite, the SDC and SSAF weight percent showed a deviation from the nominal 75–25 wt%, which is specially observed in the one-step composite. In the case of the one-step sample, the high error detection of SSAF could be attributed to the formation of small crystallites and its homogeneous distribution into the SDC majority phase, as result of the nucleation and growth processes. Therefore, the detection by XRD of those small SSAF structures is hindered by the fluorite phase.

The scanning electron microscopy images (Fig. 4) show the effect of the preparation method of the single and composite samples. These images evince the obtaining of different morphologies, particle size distributions and the presence of aggregates. Fig. 4a shows pristine SDC powders, forming plate particles of around  $\sim 6\ \mu\text{m}$ . The Fig. 4b shows the SSAF powders with an irregular shape, having a particle size of  $\sim 2\ \mu\text{m}$ . The mixed composite sample shows a slightly more homogeneous particle shape and narrow particle size distribution (Fig. 4c). These features were attributed mainly due to the ball mill effect. On the contrary, Fig. 4d shows the one step composite sample, which exhibits a polyhedral heterogeneous distribution of particles with an average



**Fig. 4.** SEM images of the ceramic powders: pristine phases a) SDC and b) SSAF, c) mixed sample and d) one-step sample.



**Fig. 5.** XRD patterns of the a) one-step and b) mix disk samples at different sintering temperatures. Lower vertical marks (\*) perovskite diffraction peaks (PDF 28-1227 file) and upper vertical marks (†) fluorite diffraction peaks (PDF43-1002 file). Secondary phases corresponding to (†) SmO, (†)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and (♦) unidentified.

particle size smaller than  $2\ \mu\text{m}$ .

The thermal and chemical stability tests were performed for the mixed and one step composite disk samples. This analysis was performed in order to determine the stability of the SDC-SSAF composites under a  $\text{CO}_2$  rich atmosphere and elevated temperatures like the expected operation conditions for a dual-phase membrane. Fig. 5 shows the XRD patterns after the thermal treatment at different temperatures of both composite samples. Fig. 5a shows the XRD patterns of the one-step sample heated between 900 and 1100 °C. These XRD patterns show a high thermal stability of the composite, as it was not observed the presence of any secondary phase. Therefore, this composite is stable and its components are compatible each other at high temperatures. On the contrary, Fig. 5b shows the corresponding XRD patterns of the mixed sample, where it was evidenced the formation of secondary phases; samarium oxide (SmO), iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and other

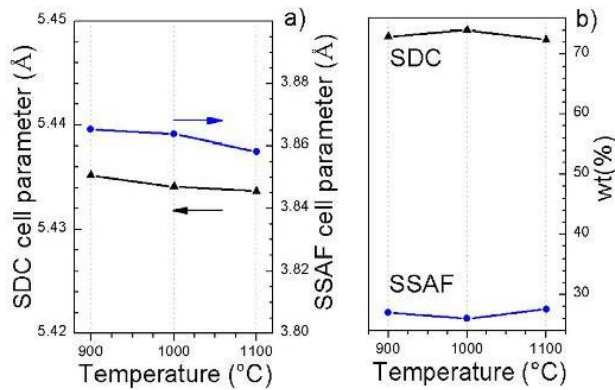


Fig. 6. Rietveld refinement results of the one-step sample sintered at different temperatures.

unidentified peaks. Therefore, the mixed composite seems to be less thermally stable than the one step sample.

The aforesaid XRD patterns were analyzed by the Rietveld method, thus the samples structural parameters were examined. The cell parameters of SDC and SSAF phases in the one-step sample did not present remarkable differences among the samples heat treated at different temperatures (Fig. 6a). Besides, the total weight percent of the phases in this composite showed no significant variation as a function of the temperature (Fig. 6b). On the other hand, while the cell parameters of the SDC in the mixed composite did not show noticeable changes (change lower than 0.17%) by effect of the temperature, it can be seen how the SSAF cell parameter changed 0.70% (Fig. 7a), which is in agreement with the total average dimensional change of 0.78% mentioned previously. Also, the total weight percent of this phase, in the composite, changed remarkably as the calcination temperature increased (Fig. 7b). For example, the total constituents were calculated as 89.6(8), 1.5(1), 2.8(2) and 6.1(9) wt% of SDC, SSAF, SmO and FeO respectively (the last two measurements are not shown in the graph), when the sample was heat treated at 1000 °C. Moreover, at 1100 °C it was observed that the amount of secondary phases increased. In fact, the SmO and FeO reached 5.4(2) and 8(1) wt%, respectively. Based on the above, it was evidenced that the perovskite in the mixed composite is prone to thermally decomposed mainly into the aforementioned oxides, and the rest of the cations might be forming unidentified phases or become dopants in the other oxides. As the composite mixed sample was prepared by ball milling using a high energy ball mill apparatus; the observed instability of the sample was attributed to the sample mechanical activation during the milling process. Actually, this kind of milling process is able to promote not only mixing or particle size reduction, but chemical reactions.

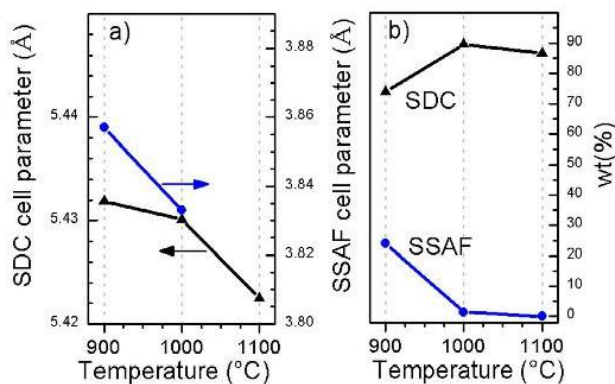


Fig. 7. Rietveld refinement results of the mixed sample sintered at different temperatures.

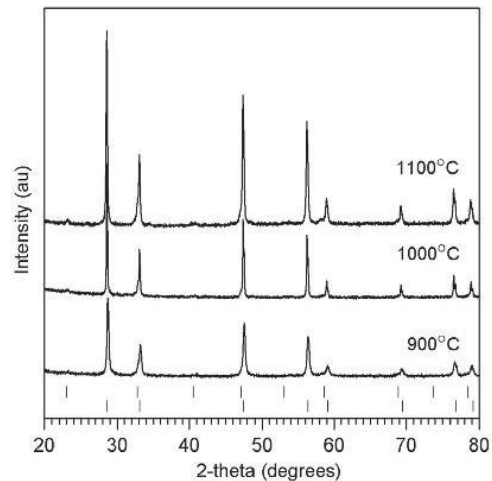


Fig. 8. XRD patterns of one-step disk samples sintered at different temperatures after the CO<sub>2</sub> stability tests. Lower vertical marks (\*) perovskite diffraction peaks (PDF 28-1227 file) and upper vertical marks (°) fluorite diffraction peaks (PDF 43-1002 file).

Based in all the previous results, the mixed sample was discarded due to its lower thermal stability in comparison to the one-step sample and only the later one was evaluated for CO<sub>2</sub> stability. For this test, sample was exposure to a saturated CO<sub>2</sub> atmosphere (100%) between 900 and 1100 °C during 20 h. Fig. 8 shows the XRD patterns of the samples after such a test, where the results only showed the presence of SDC and SSAF crystalline phases, evidencing their thermal and chemical stability.

### 3.2. Dual-phase membrane preparation and stability test

As it was already mentioned at the experimental section, membrane supports were prepared by pressing and sintering the composite powders. Fig. 9a shows the scanning electron microscopy image of a composite disk support sintered at 1100 °C. The image obtained with backscattered electrons shows the support porosity, which is about 48.6 vol% of the solid phase. The open porosity value was estimated following the immersion Archimedeian method [23]. Then, the pellet was impregnated with molten carbonates to form the dense dual-phase membrane made of composite-molten carbonates, (Fig. 9b). Dark zones correspond to carbonates, while the grey zones are the composite particles. The resulted ceramic-carbonate dense membrane did not show cracks, and a homogeneous distribution of the components wherein the carbonate fills up the initial open porosity.

In order to evaluate the stability between the SDC-SSAF ceramic and the molten carbonates at high temperatures, the prepared dense membrane was analyzed by thermogravimetry under a saturated CO<sub>2</sub> atmosphere (100%). Fig. 10a shows the TG curve, which reveals two slight mass variations. An initial mass increment (0.2 wt%) take place between 320 and 500 °C and it can be attributed to the carbonates fusion and equilibrium processes, as the sorption can be performed with the ternary carbonate mixture due to its lower melting point (397 °C). Then, a second process was observed, a decrement of 0.7 wt%, at temperatures higher than 700 °C and it can be attributed to both, the partial decarbonation process and the potential release of oxygen from the ceramic phase under the low oxygen partial pressure. Although, the membrane presents such a small total loss of mass (~ 0.5 wt%), the XRD pattern of the sample after the stability test shows structural stability of the material, as no other crystal phases were detected (Fig. 10b). Once again, the diffraction peaks were only indexed with SDC and SSAF phases and there were not diffraction peaks corresponding to the carbonates, as they were composed of lighter elements and exhibits low diffraction intensities. Moreover, there is not any

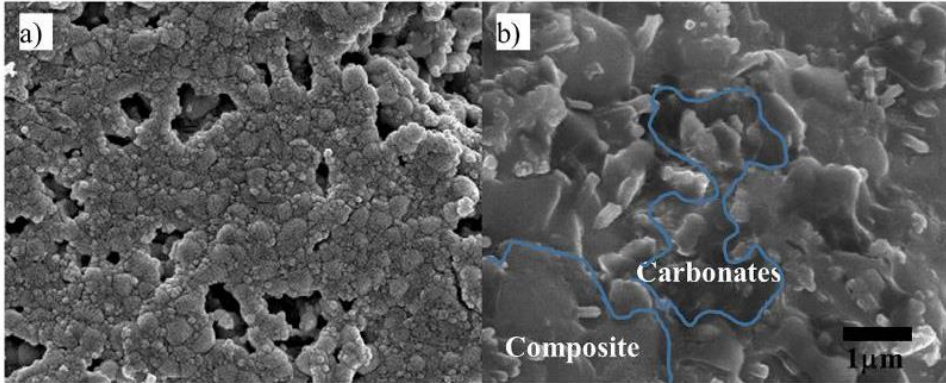


Fig. 9. Backscattered electron images of one-step disk sample sintered at 1100 °C: a) surface view of the support before impregnation and b) cross sectional microstructure of the dual-phase membrane.

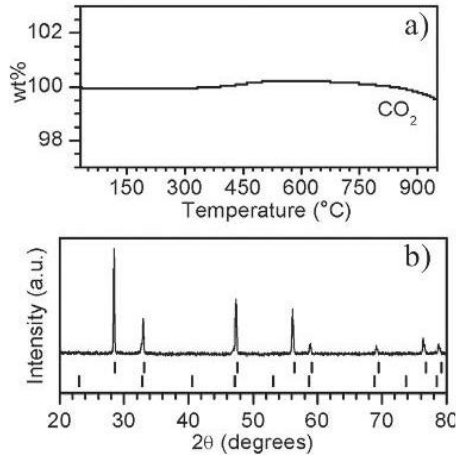


Fig. 10. a) Dynamic thermogravimetric analysis in  $\text{CO}_2$  atmosphere and b) XRD pattern after the thermogravimetric test of the dense ceramic-carbonate membrane.

evidences of reaction between carbonates and SDC or SSAF constituents of the ceramic phase.

### 3.3. $\text{CO}_2$ permeation test

Fig. 11 shows the He and  $\text{CO}_2$  permeation at high temperatures

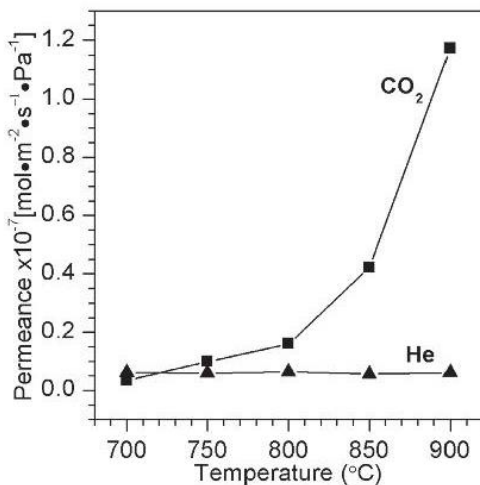


Fig. 11. High temperature  $\text{CO}_2$  permeation of the dense membrane SDC-SSAF-molten carbonate. The feed gas mix used was  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$  (15/15/70 vol%).

(700–900 °C), where a  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$  gas mixture was feed (15/15/70 vol % mixture). As it can be seen, the helium permeability never exceeded  $21 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Moreover, helium leak tends to decrease to a minimum value of  $3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  once the permeation temperature reaches 900 °C. This result is in agreement with the fact that glass-ceramic seals, seats and reaches gas tight at high temperature. It is important to have in mind that helium permeability could be only caused by leaking through microstructural defects in the membrane such as; unfilled pores, small cracks and remained porosity in the seal. Therefore, to correct the  $\text{CO}_2$  permeation flux for any contribution due to leaking (considering Knudsen flow), 0.3 times of the helium permeability is subtracted from that of  $\text{CO}_2$  (Eq. (3)). As expected, the  $\text{CO}_2$  permeation flux tends to increase as the temperature increases reaching a maximum value of  $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  at 900 °C. It is an important result considering the low partial pressure of  $\text{CO}_2$  used in the feed side ( $P_{\text{CO}_2} = 0.15$ ). The  $\text{CO}_2/\text{He}$  selectivity was calculated and it was equal to 40.

$$P_{\text{corrected}} = P_{\text{CO}_2} - 0.3P_{\text{He}} \quad (3)$$

The results of the  $\text{CO}_2$  permeation tests with different feed gas mixtures are shown in Fig. 12. As it was mentioned, the first test was performed using a feed gas mixture composed by  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$  and the second test with a  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{O}_2/\text{N}_2$  gas mixture; in both cases  $\text{N}_2$  was used as a carrier and sweeping gas. As it can be seen, temperature enhances the  $\text{CO}_2$  permeation through the membrane as the transport of the involved species ( $\text{O}^{2-}$ ) through the dense bulk membrane is a thermally activated process. Moreover, the oxygen addition in the feed

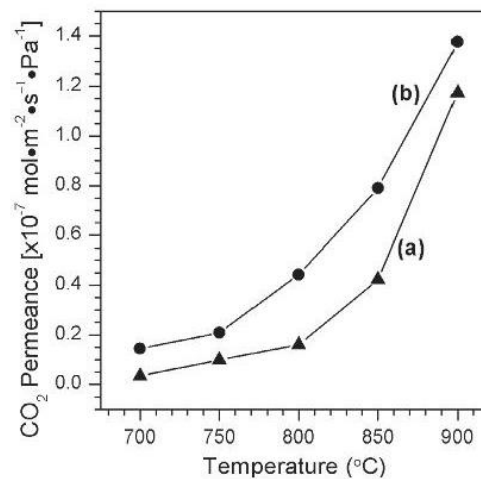


Fig. 12. High temperature  $\text{CO}_2$  permeation of the dense SDC-SSAF-carbonate membrane using different feed gas mixtures; a)  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$  and b)  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{O}_2/\text{N}_2$ .

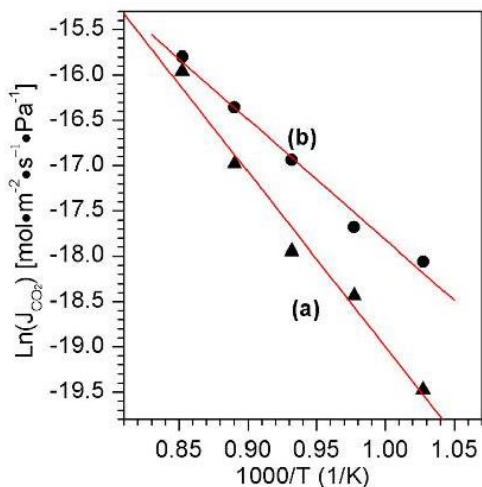


Fig. 13. Arrhenius plots of the CO<sub>2</sub> permeation test at high temperatures, using different gas mixtures; a) CO<sub>2</sub>/He/N<sub>2</sub> and b) CO<sub>2</sub>/He/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

improves the CO<sub>2</sub> permeation process in the whole range of temperatures studied. Thus, an electrochemical reaction may occur where the oxygen species allow the production of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. In this case, it is expected that not only the oxygen ionic conductivity properties of the solid phase are involved, but the electronic conductivity of the ceramic phase must also contribute to the permeation process (reaction (4)). Therefore, the mechanism proposed for the mixed-conducting ceramic oxide [24] can be used to explain the observed increment in the permeation with the presence of oxygen.



Fig. 13 shows the Arrhenius plot for CO<sub>2</sub> permeation versus temperature using different feed gas mixtures. The apparent activation energies for permeation process are 160.7 and 110.6 kJ mol<sup>-1</sup> for the CO<sub>2</sub>/He/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/He/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> feed gas mixtures respectively. These results show that oxygen addition decreases the activation energy for the CO<sub>2</sub> permeation.

The observed total O<sub>2</sub> permeation ( $P_{\text{O}_2}^T$ ), is shown in the Fig. 14. Oxygen permeation flux exhibits the typical temperature dependence wherein the flux increases from 1.13 to about 1.65 × 10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> from 700 to 900 °C, respectively. In theory,

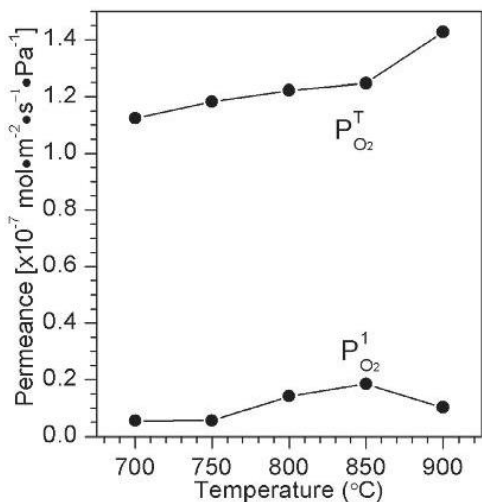


Fig. 14. Total O<sub>2</sub> permeation ( $P_{\text{O}_2}^T$ ) and O<sub>2</sub> permeated by forming CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ( $P_{\text{O}_2}^1$ ).

Table 3

CO<sub>2</sub> Permeability values observed for different dual-phase membranes made of single perovskite and fluorite phases.

Composition	Temperature (°C)	Permeability mol m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	Ref.
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	700	3.53 × 10 <sup>-11</sup>	[25]
Y <sub>0.16</sub> Zr <sub>0.84</sub> O <sub>2</sub>	650	2.4 × 10 <sup>-13</sup>	[12]
Bi <sub>1.5</sub> Y <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	650	5.5 × 10 <sup>-13</sup>	[26]
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	700	3.0 × 10 <sup>-12</sup>	[15]
La <sub>0.85</sub> Ce <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.65</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	900	4.5 × 10 <sup>-12</sup>	[16]
SDC-SSAF	700	1.82 × 10 <sup>-10</sup>	This work

this total oxygen permeation also involves certain amount of O<sub>2</sub> permeated by forming CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ( $P_{\text{O}_2}^1$ ), as describe in reaction (4). Therefore, Eq. (5) was used to estimate the aforesaid contribution.

$$P_{\text{O}_2}^1 = \frac{P''_{\text{CO}_2} - P'_{\text{CO}_2}}{2} \quad (5)$$

where  $P'_{\text{CO}_2}$  and  $P''_{\text{CO}_2}$  are the CO<sub>2</sub> permeation using CO<sub>2</sub>/He/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/He/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> feed gas mixtures respectively. Besides, in this specific case,  $P_{\text{O}_2}^1$  first slightly increases with the increase of temperature from 700 to 850 °C and it seems to decrease at temperatures higher than 900 °C. The observed behavior could be explain due to the decrease in electronic carrier concentration at elevated temperatures, which is in fact a phenomenon frequently observed in Fe-based mixed conducting perovskites showing metallic behavior at elevated temperatures [15]. Actually, the total conductivity data reported for the SDC-SSAF system [18] is in the agreement with the present result. Then, at this elevated temperature the ionic conduction prevails in both SDC and SSAF single phases of the composite.

Table 3 Shows the CO<sub>2</sub> permeability values of different dual-phase membranes made of single perovskite and fluorite phases. The permeability values observed for the SDC-SSAF based membrane studied here is presented for comparative purposes.

Finally, in order to elucidate the thermal and chemical stability of the studied system, the tested membrane was analyzed by XRD technique. Fig. 15 shows the XRD patterns of samples before and after the CO<sub>2</sub> permeation tests. The analysis of the sweep side of the membrane does not show the formation of secondary phases that suggest its stability. On the other hand, in feed side case, results show the formation of Al<sub>8</sub>K<sub>8</sub>O<sub>16</sub> COD (Crystallographic Open Database) number 96-210-

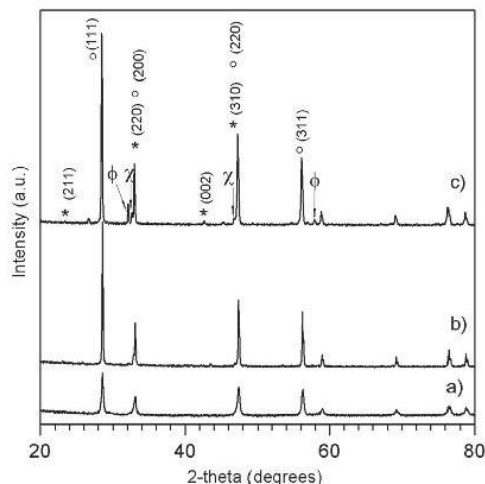


Fig. 15. XRD data of dense SDC-SSAF-carbonate membrane sintered at 1000 °C; a) before CO<sub>2</sub> permeation test, b) sweep side after CO<sub>2</sub> permeation test and c) feed side after CO<sub>2</sub> permeation test.  $\phi$  and  $\chi$  are the Al<sub>8</sub>K<sub>8</sub>O<sub>16</sub> and Al<sub>2</sub>K<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formed phases.



5209 and  $\text{Al}_2\text{K}_2\text{O}_4$  COD 96-210-5202. The formation of these secondary species was attributed to the use of the ceramic sealing. Actually, this kind of sealing is an experimental limitation to carry out long stability tests in membranes because of both, the contamination of the membrane and the presence of leaks after short times at elevated temperatures. Further research must be accomplished in order to elucidate the effect of longer operation times on the stability of this kind of membranes.

Based on all the above, the studied composite present good qualities for the preparation of thermally and chemically stable ceramic-molten carbonates dense membranes exhibiting high  $\text{CO}_2$  permeation with or without the presence of oxygen in the feed gas mixture. In this case, the ceramic phase is made of a fluorite phase (ionic conductor) and a perovskite (ionic-electronic conductor) which can transport oxygen ions, while the  $\text{CO}_3^{2-}$  is permeated through the molten carbonates. Additionally, in this system,  $\text{O}_2$  tends to increase the  $\text{CO}_2$  permeation due to a faster anionic process produced into the composite by the contribution of the perovskite electronic properties, which does not obstruct the  $\text{CO}_2$  permeation.

#### 4. Conclusions

The  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  composite powders were synthesized by one-step and mixture method using the EDTA-citrate complexing method. Composite supports in a disc shape were prepared and sintered, but only the composite synthesized by one-step method presented thermal and chemical stability in air and  $\text{CO}_2$ . Moreover, using the composite prepared by the one-step method, dense membranes were successfully fabricated by direct infiltration of molten carbonates. The  $\text{CO}_2$  permeation tests at high temperatures were performed, first using a feed gas mixture composed by  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$  and then with a  $\text{CO}_2/\text{He}/\text{O}_2/\text{N}_2$  gas mixture. In both cases,  $\text{N}_2$  was used as carrier and sweeping gas. It was observed that the  $\text{CO}_2$  separation mechanism, in the latter case was assisted by providing more oxygen species due to the reaction between the feed  $\text{O}_2$  and the perovskite electrons which increase the total  $\text{CO}_2$  permeation. Prepared membranes exhibit high  $\text{CO}_2/\text{He}$  selectivity values of 40. Furthermore, results suggest that membranes are thermally and chemically stable. Finally, further research must be done on this membrane system in order to elucidate its long-term stability performance as well as to enhance the observed permeation flux. In the later case, both membrane thickness and microstructural control are potential fields of study.

#### Acknowledgment

O. Ovalle thanks to CONACYT for financial support. J. Ortiz-Landeros thanks to IPN-EDI, IPN-SIBE and SIP-20170426 programs.

#### Funding

This work was financially supported by the project SENER-CONACYT 251801.

#### References

- [1] H. Pfeiffer, Advances on alkaline ceramics as possible  $\text{CO}_2$  captors, in: H. YunHang (Ed.), Adv.  $\text{CO}_2$  Convers. Util. ACS Symp. Ser. 1056 American Chemical Society, Washington DC, 2010.
- [2] R. Stuart Haszeldine, Carbon capture and storage: how green can black be? *Science* 325 (80) (2009) 1647–1652.
- [3] H.M. Kvamsdal, K. Jordal, O. Bolland, A quantitative comparison of gas turbine cycles with  $\text{CO}_2$  capture, *Energy* 32 (2007) 10–24.
- [4] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes, *J. Membr. Sci.* 359 (2010) 126–139.
- [5] S. Lee, J.-W. Choi, S.-H. Lee, Separation of greenhouse gases ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$  and  $\text{CO}_2$ ) in an industrial flue gas using pilot-scale membrane, *Sep. Purif. Technol.* 148 (2015) 15–24.
- [6] S. Zhao, P.H.M. Feron, L. Deng, E. Favre, E. Chabanon, S. Yan, J. Hou, V. Chen, H. Qi, Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: a state-of-the-art review of new developments, *J. Membr. Sci.* 511 (2016) 180–206.
- [7] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Van Dijk, M. Carbo, Pre-combustion  $\text{CO}_2$  capture, *Int. J. Greenh. Gas Control* 40 (2015) 167–187.
- [8] A.S. Damle, T.P. Dorchak, Recovery of carbon dioxide in advanced fossil energy conversion processes using a membrane reactor, *J. Energy Environ. Res.* 1 (2001) 77–89.
- [9] A.L. Karemora, P.D. Vaidya, R. Sinha, On the dry and mixed reforming of methane over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : Influence of reaction variables on syngas production, *Int. J. Hydrog. Energy* (2016) 1–13.
- [10] M.V. Tsodikov, A.S. Fedotov, D.O. Antonov, V.I. Uvarov, V.Y. Bychkov, F.C. Luck, Hydrogen and syngas production by dry reforming of fermentation products on porous ceramic membrane-catalytic converters, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 2424–2431.
- [11] S.J. Chung, J.H. Park, D. Li, J.I. Ida, I. Kumakiri, J.Y.S. Lin, Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature carbon dioxide separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7999–8006.
- [12] J.L. Wade, C. Lee, A.C. West, K.S. Lackner, Composite electrolyte membranes for high temperature  $\text{CO}_2$  separation, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 20–29.
- [13] L. Zhang, N. Xu, X. Li, S. Wang, K. Huang, W.H. Harris, W.K.S. Chiu, High  $\text{CO}_2$  permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective  $\text{CO}_2$  separation membranes, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8310.
- [14] T.T. Norton, J. Ortiz-Landeros, Y.S. Lin, Stability of La-Sr-Co-Fe oxide-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation at high temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2432–2440.
- [15] M. Anderson, Y.S. Lin, Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation, *J. Membr. Sci.* 357 (2010) 122–129.
- [16] T.T. Norton, Y.S. Lin, Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature, *Solid State Ion.* 263 (2014) 172–179.
- [17] Z. Rui, M. Anderson, Y.S. Lin, Y. Li, Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membranes, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 110–118.
- [18] X. Zhu, Y. Liu, Y. Cong, W. Yang,  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  dual-phase membranes: one-pot synthesis and stability in a  $\text{CO}_2$  atmosphere, *Solid State Ion.* 253 (2013) 57–63.
- [19] X. Zhu, H. Wang, W. Yang, Relationship between homogeneity and oxygen permeability of composite membranes, *J. Membr. Sci.* 309 (2008) 120–127.
- [20] J. Bergmann, R. Kleeberg, Rietveld Analysis of Disordered Layer Silicates, *Mater. Sci. Forum* 278–281 (1998) 300–305.
- [21] N. Doebelin, R. Kleeberg, Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 1573–1580.
- [22] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., Wiley & Sons, New York, 1974.
- [23] J. Ortiz-Landeros, Tyler Norton, Y.S. Lin, Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes, *Chem. Eng. Sci.* 104 (18) (2013) 891–898.
- [24] S. Lee, J.H. Yu, S.K. Woo, Dual phase conductive  $\text{CO}_2$  membranes: mechanism, microstructure, and electrical conductivity, *J. Korean Ceram. Soc.* 44 (8) (2007) 424–429.
- [25] T.T. Norton, B. Lu, Y.S. Lin, Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes, *J. Membr. Sci.* 467 (2014) 244–252.
- [26] Z. Rui, M. Anderson, Y. Li, Y.S. Lin, Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation, *J. Membr. Sci.* 417–418 (2012) 174–182.

# Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> as Possible Oxidation Catalyst and Assessment of the CaO Addition in the Coupled CO Oxidation–CO<sub>2</sub> Capture Process

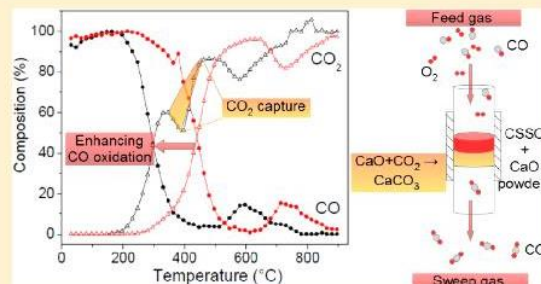
Oscar Ovalle-Encinia,<sup>†</sup> J. Arturo Mendoza-Nieto,<sup>†</sup> José Ortiz-Landeros,<sup>‡</sup> and Heriberto Pfeiffer<sup>\*,†,§</sup>

<sup>†</sup>Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, Ciudad de México, Mexico

<sup>‡</sup>Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, UPALM, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, CP 07738, Ciudad de México, Mexico

**ABSTRACT:** A synergetic system for the coupled CO oxidation and CO<sub>2</sub> trapping was proposed and studied in the present work by using a ceria-based material and CaO as catalyst and absorbent, respectively. Specifically, Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (CSSO) was synthesized by the EDTA–citrate complexing method and the resultant powders were characterized by XRD, SEM, and N<sub>2</sub> adsorption–desorption measurements. The structure was identified as a fluorite phase, and the BET analysis showed specific areas of 25.6 and 2.6 m<sup>2</sup>/g for the samples heat-treated at 650 and 1000 °C, respectively. Dynamic thermogravimetric analyses performed under CO<sub>2</sub>, CO, CO–O<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> containing atmospheres showed the thermal stability and reactivity of the ceria-based catalyst.

Then, the CO oxidation tests were evaluated in two stages: first, the dynamic and isothermal analyses for the CO oxidation by the CSSO treated at 650 and 1000 °C; then, the evaluation of the CO oxidation properties of the proposed catalyst with in situ CO<sub>2</sub> capture by adding CaO to the system. The results for the CSSO1000–CaO system evidenced simultaneous double process produced by the synergetic CO oxidation at temperatures between 350 and 650 °C and the CO<sub>2</sub> chemisorption on the CaO. Furthermore, the combined materials reduce the different temperature processes probably due to the CaO partial catalytic activity.



## INTRODUCTION

Carbonaceous combustion products such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO) are hazardous gaseous atmospheric pollutants.<sup>1,2</sup> CO<sub>2</sub> is the main greenhouse gas, reaching in 2014 a global annual emission higher than 32 Gt according to the International Energy Agency.<sup>3</sup> In the same sense, a million tons of CO are emitted from industrial, domestic, and transport sources due to incomplete combustion of hydrocarbons.<sup>2</sup> The increasing concentration of these pollutants in the atmosphere could spiral into undesirable environmental and public health issues.<sup>4,5</sup>

Several strategies have been proposed as a means to decrease the emissions of CO<sub>2</sub> into the atmosphere, for example, through the capture,<sup>1,6–8</sup> utilization,<sup>9,10</sup> or sequestration based technologies.<sup>11–13</sup> Regarding carbon monoxide, the CO oxidation process to CO<sub>2</sub> has been widely studied in the last decades, using different supported metallic catalysts.<sup>14–17</sup> Apart from this, CO is produced as a syngas component (H<sub>2</sub> + CO), e.g., during dry methane reforming.<sup>18,19</sup> Syngas can be used as flammable gas, or the syngas components can be separated in order to obtain hydrogen enriched gas.<sup>20,21</sup> The CO separation process is usually performed through an oxidation process, which facilitates the hydrogen enrichment, where noble metals on ionically conducting ceramics as active catalyst supports, such as ceria (CeO<sub>2</sub>), have shown high CO oxidation

properties.<sup>22–24</sup> The catalytic properties of CeO<sub>2</sub> are found in its ability to work in oxidizing and reducing conditions (the ability of cerium to cycle between Ce<sup>4+</sup> and Ce<sup>3+</sup>), exhibiting the so-called “oxygen storage capacity”.<sup>24</sup> Besides the intrinsic redox properties, doped CeO<sub>2</sub> systems have been widely studied to promote a higher ionic conduction than a single ceria.<sup>24,25</sup> Moreover, there are several studies showing that the presence of dopants and codopants on CeO<sub>2</sub> increases the formation of oxygen vacancies in the crystalline structure on which oxygen ion transport is highly associated.<sup>25–28</sup> For example, Zhu and co-workers recently reported that a composite based on Sm-doped CeO<sub>2</sub> (SDC) materials can be used for oxygen permeation membranes.<sup>27</sup> Moreover, a catalyst-free tubular membrane reactor based on an SDC–carbonate dual phase membrane was proposed by Lin and co-workers.<sup>28</sup> This reactor shifts reaction from the hot gasifier syngas to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with simultaneous separation of CO<sub>2</sub>.

On the other hand, recently different ceramic oxides have been proposed for CO capture,<sup>29–31</sup> through the CO oxidation and the subsequent chemisorption of the formed CO<sub>2</sub>.

Received: December 16, 2016

Revised: May 3, 2017

Accepted: May 9, 2017

Published: May 9, 2017

Depending on the operation temperature range, these materials have potential for the development of respiratory protection systems for evacuation and rescue in fire smoke, scavenging sorbent for postfire cleanup, simultaneous trapping of CO and CO<sub>2</sub> products coming from coal and biomass combustion, and CO removal to obtain H<sub>2</sub>-rich syngas.<sup>29–31</sup> Among the all the high temperature CO<sub>2</sub> capture materials proposed in the literature, calcium oxide (CaO) possesses excellent properties, and there are several studies showing how the CO<sub>2</sub> capture properties can be optimized varying CaO structural and/or microstructural characteristics.<sup>32–37</sup>

Base on the above, the aim of the present work was divided in two different sections. (1) Investigate the ability of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> as a possible catalyst for the CO oxidation process, under different microstructural conditions at intermediate temperature. (2) Evaluate the possible coupling between Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> and calcium oxide (CaO) material as a CO oxidant and an in situ CO<sub>2</sub> captor bifunctional system. In this approach, Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> and CaO were chosen due to the following factors. In the case of ceria, it was chosen due to its oxygen storage and diffusion capacities, which must be improved by the doping proposed, while in the case of CaO, it was chosen because of its already known CO<sub>2</sub> capture properties at intermediate and high temperatures.<sup>35–37</sup> These oxidation-capture analyses were performed dynamically and isothermally at different temperatures, varying the ceramic catalyst surface features and the calcium oxide addition as a CO<sub>2</sub> chemisorbent.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (CSSO) was synthesized by the EDTA-citrate complexing method in order to obtain the corresponding ceramics with the highest homogeneity and crystallinity at moderate and high temperatures. CSSO was obtained in the presence of two organic acids: citric acid anhydrous (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 99.98% from Sigma-Aldrich) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 98.5% from Sigma-Aldrich).<sup>38</sup> Stoichiometric amounts of each metal nitrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 99.0% from Sigma-Aldrich; Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 99.9% from Sigma-Aldrich; and Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 99.0% from Meyer) were fully dissolved in deionized water. Then, equimolar amounts of citric acid and EDTA were added to the nitrate solution, dissolved in ammonium hydroxide (28.0–30.0%, Baker ACS Reagent). The pH value was adjusted to 6–8, using ammonium hydroxide. A transparent solution was obtained and heated to 90 °C, while stirring. After a partial evaporation process, a white paste was obtained and heated to 300 °C, in order to remove the nitrate and organic compounds. The resultant powder was heated at 650 °C for 10 h and 1000 °C for 40 h. Samples were calcined for long times (40 h) with the aim to determine their stability as a function of temperature and time. Subsequently powders were milled using a mortar and pestle to yield homogeneous powders labeled as CSSO650 and CSSO1000, respectively.

The structural and microstructural characterization of the sample was performed using different techniques. A diffractometer (Siemens, D5000) with a Co K $\alpha$  (1.7903 Å) radiation source operating at 34 kV and 30 mA was used to identify the fluorite phase and the products after the CO oxidation analyses. The samples were measured in a  $2\theta$  range of 20–80° with a step size of 0.02°. The phases were identified using the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS). Additionally, the products after CO oxidation tests were analyzed by

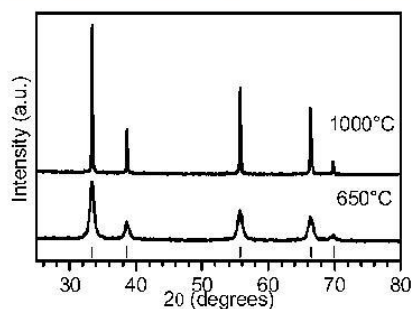
Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using Alpha Platinum equipment from Bruker connected to a diamond attenuated total reflectance (ATR) cell. The microstructure was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The SEM analysis was performed on a JEOL JMS-7600F, while the nitrogen adsorption-desorption isotherms were obtained on a Bel-Japan Minisorp II instrument at 77 K using a multipoint technique (N<sub>2</sub> from Praxair, grade 4.8). Prior to analysis, samples were degassed at room temperature for 24 h. The surface areas were determined using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

Different dynamic controlled atmosphere experiments were performed to analyze the chemical reaction of the CSSO powders sintered at 1000 °C. Those experiments were made on a Q500HR thermobalance (TA Instruments). Initially, the sample was dynamically heated from 30 to 900 °C at 5 °C/min, using different gas atmospheres: (i) 60 mL·min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> (Praxair, grade 3.0), (ii) 60 mL·min<sup>-1</sup> CO (5% vol in N<sub>2</sub> Praxair, certificate standard), (iii) 57–3 mL·min<sup>-1</sup> CO–O<sub>2</sub>, and (iv) 3 mL·min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> (Praxair, grade 2.6), all diluted in N<sub>2</sub> to complete 100 mL·min<sup>-1</sup> as a total gas flow.

The CO oxidation process, for CSSO650 and CSSO1000 catalysts, was evaluated in a catalytic reactor (Bel-Japan, Model Bel-Rea) using a gas mixture of 5–3 mL·min<sup>-1</sup> CO–O<sub>2</sub> (a total flow rate of 100 mL·min<sup>-1</sup> and 200 mg of catalyst). Initially, the samples were cleaned under 50 mL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> for 10 min. Then, the samples were dynamically heated from 30 to 900 °C at a heating rate of 2 °C·min<sup>-1</sup>, under the CO–O<sub>2</sub> gas mixture. For the isothermal analysis, the samples were cleaned and heated at 15 °C·min<sup>-1</sup> to the corresponding temperature (between 350 and 750 °C) under a N<sub>2</sub> flux. Once the corresponding temperature was reached, the flow gas was switched from N<sub>2</sub> to the desired gas mixture during 3 h. The gas products were analyzed with a GC-2014 gas chromatograph (Shimadzu) with a Carboxen-1000 column. Additionally, a second set of CO oxidation experiments were performed using calcium oxide (CaO), which was obtained by calcining calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>, Meyer 99.9%) at 900 °C for 6 h. CaO crystalline structure was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and the sample was microstructurally characterized by N<sub>2</sub> adsorption, where the sample presented a specific surface area of 14 m<sup>2</sup>/g (data not shown).<sup>37</sup> In these experiments, a CaO layer was placed in the tubular reactor over a quartz fiber; then, a second layer of CSSO1000 was placed on the CaO layer. The addition of CaO was done in order to identify if the CO<sub>2</sub> produced by the CSSO1000 sample could be trapped chemically in the same reactor flow. These experiments were performed using a CSSO/CaO molar ratio of 1/3, where the CaO excess was used to ensure the visualization of the CO<sub>2</sub> capture process. Additionally, this CSSO/CaO molar ratio corresponds to a CSSO/CaO mass ratio of 1. All these experiments were performed using the same thermal conditions, described above, for the catalytic tests.

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

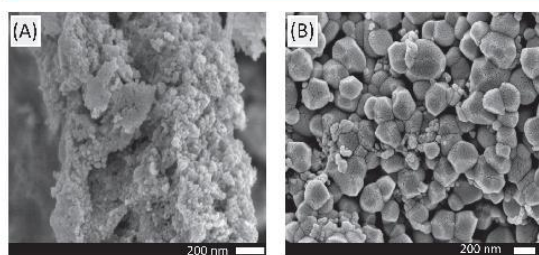
CSSO650 and CSSO1000 samples were structurally characterized by XRD and microstructurally by SEM and N<sub>2</sub> adsorption techniques. Figure 1 shows the XRD patterns fitted with the PDF 43-1002 file; both samples correspond to the ceria crystalline structure with space group *Fm*3*m*. Certain differences in the diffraction width peaks, that reveal differences on the crystal size of the samples. In fact, crystal size was evidently reduced, from 146 nm to about 14 nm in the



**Figure 1.** X-ray diffraction patterns for CSSO materials heat-treated at 650 and 1000 °C. At the bottom, the vertical marks correspond to the ceria Bragg reflections (PDF 43-1002).

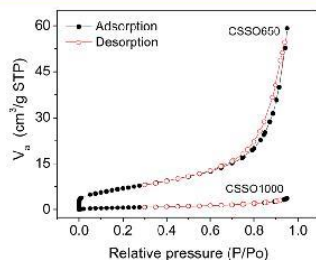
CSSO1000 and CSSO650 samples, respectively. No other crystalline phases were detected, at least at the XRD detection level.

The same as before, the microstructural characterization of the samples clearly showed changes in comparison. In the case of the sample CSSO650, SEM images showed the formation of tiny polyhedral particles smaller than 20 nm (Figure 2A). This



**Figure 2.** SEM images for CSSO materials heat-treated at 650 (A) and 1000 °C (B).

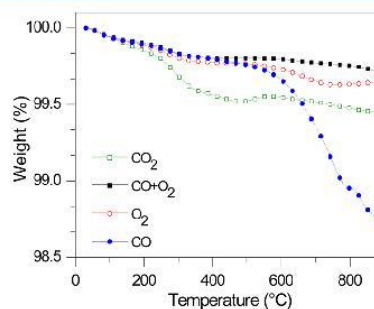
means an important smaller size in comparison to the CSSO1000 case, where the particle size was around 150–200 nm (Figure 2B). These changes must be attributed to the synthesis temperature. As in the SEM analysis, the  $N_2$  adsorption results showed some marked variations (Figure 3). The CSSO1000 sample presented an isotherm type II without hysteresis, according with the IUPAC classification;<sup>39</sup> this kind of curve is presented for nonporous materials. In the CSSO650 sample, it presented the same isotherm type II but with a



**Figure 3.** Nitrogen adsorption–desorption isotherms for CSSO materials heat-treated at 650 and 1000 °C.

narrow hysteresis loop, indicating the presence of some mesoporosity (pore diameter of 14.2 nm and pore volume of 0.0915  $cm^3/g$ ). Additionally, the BET surface area varied almost 10 times between CSSO650 and CSSO1000 samples (25.6 and 2.6  $m^2/g$ , respectively), which must be related to the lower particle size and mesoporosity observed in the CSSO650 sample. Moreover, all these results are in good agreement with the final temperature used during synthesis (650 and 1000 °C).

After microstructural characterization, the thermal stability of samples was evaluated by thermogravimetric (TG) experiments, performing dynamic TG under four different atmospheres ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ , and  $CO + O_2$ ). These results are presented in Figure 4. Results were similar in both cases, and



**Figure 4.** Dynamic thermograms for CSSO1000 sample treated under different atmospheres, all diluted in  $N_2$  to complete 100 mL/min as a total gas flow.

only thermograms for CSSO1000 material are shown. The sample did not present important weight changes ( $\leq 0.5$  wt %) when it was thermally treated under  $CO_2$  (which indicated a negligible possible carbonation process) or oxidative atmospheres ( $O_2$  and  $CO + O_2$ ). However, when only  $CO$  was used, a reductive atmosphere, the sample presented a weight decrease of 1.3 wt % between 500 and 900 °C. In this case, the weight decrement may be associated with a partial superficial reduction, through the superficial oxygen release that is tentatively consumed by the  $CO$  oxidation. In any case, when  $CO$  was added with  $O_2$ , the superficial reduction was not observed due to the oxygen partial pressure in the system, which maintains the lattice oxygen stoichiometry of the compound. These results were confirmed and were consistent with results obtained after the  $CO$  oxidation study (see results below).

In order to analyze the materials capacity for the  $CO$  oxidation process; the catalyst samples were dynamically evaluated in a catalytic reactor connected to a gas chromatograph (Figure 5). It can be seen that the CSSO650 catalyst shows a slightly higher catalytic activity at lower temperatures than the CSSO1000 catalyst. In the first case, a 100%  $CO$  conversion was reached at 500 °C, while that for CSSO1000 was reached around 540 °C. Thus, the heat treatment and the resulted microstructural features of the samples have an effect on the catalyst activity for low and intermediate temperature  $CO$  oxidation. It should be mentioned that  $CO$  conversion performed on the CSSO1000 sample presented a higher fluctuation, or partial instability, than the CSSO650 sample, although both samples presented a similar thermal trend. It should be associated with the microstructural variations of both samples, described above. In any case, and in order to evaluate

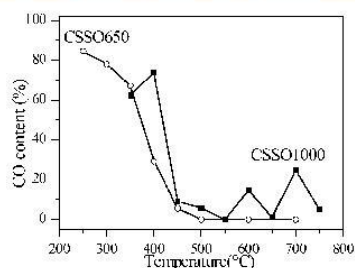


Figure 5. Carbon monoxide conversion obtained with CSSO samples.

the possible coupling between  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$  and an absorbent material for the CO oxidation and in situ  $\text{CO}_2$  capture, the sample CSSO1000 was selected because its operational temperature range matches with the selected CaO for  $\text{CO}_2$  trapping.

Figure 6 shows a more detailed analysis of the CO catalytic transformation on the CSSO1000 sample which presented

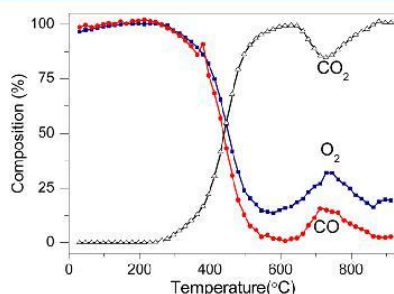


Figure 6. Dynamic evolution of reactants ( $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ ) and product ( $\text{CO}_2$ ) obtained with CSSO1000 material.

specific temperature dependence. At  $T \leq 240$  °C,  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$  did not appear to vary. In other words, the catalytic reaction did not occur. Nevertheless, reactant conversion ( $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ ) to  $\text{CO}_2$  product was observed from 250 to 900 °C, reaching a total  $\text{CO}$  conversion around 600 °C. It must be pointed out that between 650 and 870 °C the catalytic conversion decreased partially. This effect may have been produced due to changes in the sorption–desorption equilibrium.

Based on the previous dynamic behavior, different isothermal experiments were performed. Figure 7 shows that all the

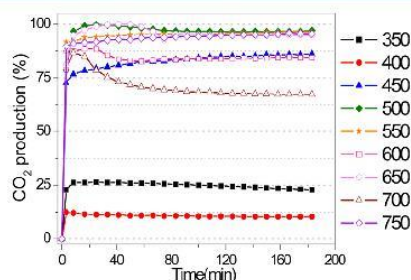


Figure 7.  $\text{CO}_2$  formation on CSSO1000 sample during CO oxidation isotherms performed at different temperatures between 350 and 750 °C.

isotherms present an exponential behavior and the maximum amount of produced  $\text{CO}_2$  was reached in less than 10 min of reaction time. The initial isothermal experiments were performed at 350 °C. These isotherms presented poor  $\text{CO}$  conversion efficiencies (<30%). However, at higher temperatures the  $\text{CO}$  conversion increased importantly to 70%, or higher efficiencies. In fact, as in the dynamic analysis, these isotherms showed the highest  $\text{CO}$  catalytic conversion between 500 and 650 °C. Once again, it is remarkable that the  $\text{CO}$  conversion to  $\text{CO}_2$  is produced in the same temperature range where the  $\text{CO}_2$  is trapped by different alkaline and earth alkaline ceramics including  $\text{CaO}$ .<sup>1,29,30,36</sup>

After the  $\text{CO}$  oxidation experiments, all the isothermal products were characterized in order to identify any possible structural modification or reaction due to gas chemisorption.

Figures 8 and 9 show the XRD patterns and ATR-FTIR spectra

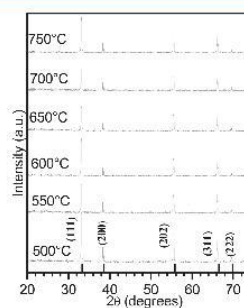


Figure 8. X-ray patterns of CSSO1000 products obtained after  $\text{CO}$  oxidation isotherms performed between 500 and 750 °C. At the bottom, the vertical marks correspond to the ceria Bragg reflections (PDF 43-1002).

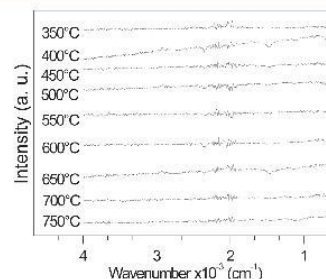
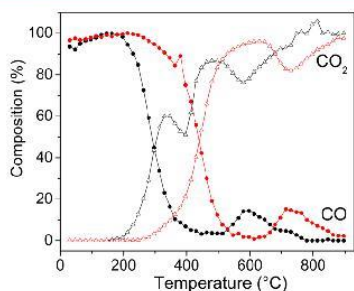


Figure 9. ATR-FTIR spectra for CSSO1000 products obtained after  $\text{CO}$  oxidation isotherms performed between 350 and 750 °C.

of the CSSO1000 samples, respectively, after each isothermal experiment. From these characterization techniques, it can be seen that there were no structural changes (Figure 8, XRD pattern) or the presence of reaction products due to gas chemisorption (Figure 9, ATR-FTIR). These results confirmed the high CSSO1000 thermal and chemical stability under these physicochemical conditions.

After the  $\text{CO}$  oxidation test on both CSSO samples,  $\text{CaO}$  was used as a possible  $\text{CO}_2$  captor into the same reaction system, in order to evaluate the  $\text{CO}$  oxidation and subsequent  $\text{CO}_2$  capture. CSSO1000 sample was used, because the temperature range where  $\text{CO}_2$  was produced with this sample, between 650 and 800 °C, matched with the  $\text{CO}_2$  capture

temperature range of CaO. Thus, the CSSO1000 sample should not present any change due to its thermal history evolution. Figure 10 shows the dynamic CO and CO<sub>2</sub> evolution



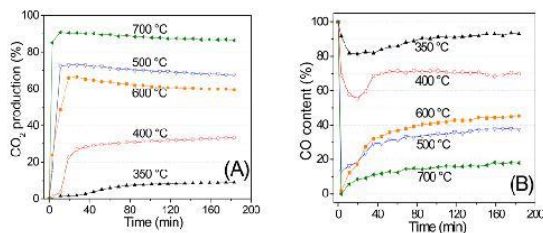
**Figure 10.** Dynamic evolution of CO and CO<sub>2</sub> using CSSO1000 material (red lines) and CSSO1000–CaO system (black lines).

as a function of temperature for the CSSO1000–CaO layer arrangement and the CSSO1000 sample for comparison purposes. As can be seen, although the gas evolution, determined by the gases released from the catalytic reactor, was similar in both cases, the CaO addition induced some specific and interesting changes. Initially, the general process was shifted to lower temperatures around 200 °C. With the presence of CaO the CO oxidation process began at approximately 200 °C; 100% CO conversion was observed at 430 °C. Also, the CO conversion decrement observed between 650 and 870 °C for the CSSO1000 sample was shifted to lower temperatures.

By contrast, the CO<sub>2</sub> production presented the same general behavior observed for CO, with the corresponding temperature shifts. However, the CO<sub>2</sub> formation evolution seemed to be lower than with CO, and it presented two specific decrements around 400 and 580 °C. These variations must be associated with the CO<sub>2</sub> capture produced over the surface and bulk of CaO, reducing the CO<sub>2</sub> concentration at the sweep gas. In fact, similar results have been reported for other CaO systems, where the CO oxidation and subsequent CO<sub>2</sub> chemisorption have been analyzed.<sup>37</sup>

Therefore, these results evidenced the double process produced by the CSSO1000–CaO system: the CO oxidation and CO<sub>2</sub> chemisorption (capture). Furthermore, the CSSO1000–CaO system reduced the process temperature, which may be related to the CaO partial catalytic activity reported previously for the CO oxidation reaction.<sup>37</sup> Between 780 and 830 °C, a higher amount of CO<sub>2</sub> than 100% was detected by GC. According to a previous work,<sup>37</sup> this behavior can be associated with the CO<sub>2</sub> desorption process that takes place at these temperatures in the CaO material.

In order to further analyze the CO oxidation by the CSSO1000–CaO system, different isothermal analyses were performed from 350 to 700 °C (Figure 11A). The CSSO1000–CaO isotherms presented trends similar to those previously obtained in the case of CaO absence (Figure 7). For all the isotherms the maximum amount of CO<sub>2</sub> was obtained after 20 min of reaction time, except for the isotherm performed at the lowest temperature (350 °C), where the maximum amount of CO<sub>2</sub> was detected after almost 80 min. These average times were larger than those obtained in the case of CaO absence. Thus, these results confirm the fact that CaO is capturing part of the CO<sub>2</sub> produced by the CSSO1000 catalyst, retarding the



**Figure 11.** CO<sub>2</sub> formation (A) and CO conversion (B) during CO oxidation isotherms performed between 350 and 700 °C, using the CSSO1000–CaO system.

presence of CO<sub>2</sub> in the sweep gas mixture. The initial isothermal experiments were performed at 350 and 400 °C. In this temperature range, isotherms presented higher CO conversion efficiencies (40% at 400 °C) than in the case of CaO absence, which may be associated with the synergetic catalytic activity. Then, between 500 and 600 °C the CO<sub>2</sub> production was lower in the presence of CaO than in the absence of CaO; also, these isotherms showed some CO<sub>2</sub> production decrements as a function of the time. All these results must be associated with the fact that part of the CO<sub>2</sub> is been chemically trapped by CaO. Finally, at 700 °C, the CO<sub>2</sub> production was increased again until CO<sub>2</sub> production reached 91% at 11 min of reaction time, due to the combination of the CO oxidation and the CaCO<sub>3</sub> decomposition processes. Figure 11B shows the CO conversion efficiencies obtained in the same CSSO1000–CaO isothermal experiments. As could be expected, during the first reaction times all the isotherms presented the highest conversion: 19, 44, 87, and 100% at 350, 400, 500, and 600–700 °C, respectively. After that, all the isotherms presented slight CO conversion decrements, tending to similar equilibriums than those reported above for the CSSO1000 sample. Then, at the beginning of the reaction process both compounds (CSSO1000 and CaO) must participate in the CO oxidation, but as soon as CaO is carbonated, it does not contribute to the CO oxidation as can be seen during the first 30–40 min of reaction at any temperature. These results confirmed that CO conversion continues independently of the CO<sub>2</sub> chemisorption process performed by CaO.

## CONCLUSIONS

Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (CSSO) was synthesized to evaluate its possible application as carbon monoxide oxidation catalyst; additionally, the CSSO1000–CaO layer arrangement system was analyzed to determine the possible CO conversion and subsequent CO<sub>2</sub> chemisorption processes. Results showed that CSSO is a thermal stable ceria-based material and it can catalyze the CO oxidation reaction at temperatures equal to or higher than 300 °C, reaching 100% CO conversion between 450 and 650 °C depending on the microstructural features of the catalyst. Moreover, the addition of CaO improves the catalytic effect and allows the CO<sub>2</sub> chemisorption in the CSSO1000–CaO composite in a lower temperature range, without decreasing the CO oxidation capacity. All these results show the possible application of this or similar systems in the bifunctional CO oxidation and in situ CO<sub>2</sub> capture processes, which may be useful in different industrial applications where CO must be separated from certain gaseous effluents such as

flue gas or the separation of carbon monoxide present as a syngas component.

### AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

\*Tel.: +52 (55) 5622 4627. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx

#### ORCID

Heriberto Pfeiffer: 0000-0002-6217-3420

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

O.O.-E. and J.A.M.-N. thank CONACYT and DGAPA-UNAM, respectively, for financial support. Moreover, this work was financially supported by SENER-CONACYT (251801).

### REFERENCES

- Lee, S.-Y.; Park, S.-J. A Review on Solid Adsorbents for Carbon Dioxide Capture. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 1.
- Chen, R.; Pan, G.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Zeng, G.; Xu, X.; Chen, B.; Kan, H. Ambient Carbon Monoxide and Daily Mortality in Three Chinese Cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4923.
- CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion Highlights; International Energy Agency: 2016.
- Prasad, P. V. V.; Thomas, J. M. G.; Narayanan, S. Global Warming Effects. In *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*; Elsevier: 2017; pp 289–299.
- Chen, T.-M.; Kuschner, W. G.; Gokhale, J.; Shofer, S. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. *Am. J. Med. Sci.* **2007**, *333*, 249.
- Wang, S.; Yan, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent Advances in Capture of Carbon Dioxide Using Alkali-Metal-Based Oxides. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3805.
- Mendoza-Nieto, J. A.; Pfeiffer, H. Thermogravimetric Study of Sequential Carbonation and Decarbonation Processes over Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> at Low Temperatures (30–80 °C): Relative Humidity Effect. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66579.
- Díaz-Herrera, P. R.; Ramírez-Moreno, M. J.; Pfeiffer, H. The Effects of High-Pressure on the Chemisorption Process of CO<sub>2</sub> on Lithium Oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>). *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 10.
- Galvita, V. V.; Poelman, H.; Bliznuk, V.; Detavernier, C.; Marin, G. B. CeO<sub>2</sub>-Modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Utilization via Chemical Looping. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8416.
- Ampelli, C.; Perathoner, S.; Centi, G. CO<sub>2</sub> Utilization: An Enabling Element to Move to a Resource- and Energy-Efficient Chemical and Fuel Production. *Philos. Trans. R. Soc., A* **2015**, *373*, 20140177.
- Miller, B. Greenhouse Gas – Carbon Dioxide Emissions Reduction Technologies. In *Fossil Fuel Emissions Control Technologies*; Elsevier: 2015; pp 367–438.
- Mondal, M. K.; Balsora, H. K.; Varshney, P. Progress and Trends in CO<sub>2</sub> Capture/separation Technologies: A Review. *Energy* **2012**, *46*, 431.
- Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO<sub>2</sub> Capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 9.
- Anil, C.; Madras, G. Kinetics of CO Oxidation over Cu Doped Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *424*, 106.
- Haneda, M.; Todo, M.; Nakamura, Y.; Hattori, M. Effect of Pd Dispersion on the Catalytic Activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO Oxidation. *Catal. Today* **2017**, *281*, 447.
- Sandoval, A.; Zanella, R.; Klimova, T. E. Titania Nanotubes Decorated with Anatase Nanocrystals as Support for Active and Stable Gold Catalysts for CO Oxidation. *Catal. Today* **2017**, *282*, 140.
- Sandoval, A.; Aguilar, A.; Louis, C.; Traverse, A.; Zanella, R. Bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> Catalyst Prepared by Deposition–precipitation: High Activity and Stability in CO Oxidation. *J. Catal.* **2011**, *281*, 40.
- Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria. *Appl. Catal., B* **2005**, *60*, 107.
- Mendoza-Nieto, J. A.; Vera, E.; Pfeiffer, H. Methane Reforming Process by Means of a Carbonated-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Catalyst. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 685.
- Avgouropoulos, G.; Ioannides, T. Selective CO Oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared via the Urea–nitrate Combustion Method. *Appl. Catal., A* **2003**, *244*, 155.
- Li, H.; Yu, K.; Wan, C.; Zhu, J.; Li, X.; Tong, S.; Zhao, Y. Comparison of the Nickel Addition Patterns on the Catalytic Performances of LaCoO<sub>3</sub> for Low-Temperature CO Oxidation. *Catal. Today* **2017**, *281*, 534.
- Sun, S.; Mao, D.; Yu, J. Enhanced CO Oxidation Activity of CuO/CeO<sub>2</sub> Catalyst Prepared by Surfactant-Assisted Impregnation Method. *J. Rare Earths* **2015**, *33*, 1268.
- Rida, K.; López Cámara, A.; Peña, M. A.; Bolívar-Díaz, C. L.; Martínez-Arias, A. Bimetallic Co–Fe and Co–Cr Oxide Systems Supported on CeO<sub>2</sub>: Characterization and CO Oxidation Catalytic Behaviour. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 11267.
- Vernoux, P.; Lizarraga, L.; Tsampas, M. N.; Sapountzi, F. M.; De Lucas-Consuegra, A.; Valverde, J.-L.; Souentie, S.; Vayenas, C. G.; Tsipalakis, D.; Balomenou, S.; Baranova, E. A. Ionically Conducting Ceramics as Active Catalyst Supports. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8192.
- Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987.
- Mukherjee, D.; Rao, B. G.; Reddy, B. M. CO and Soot Oxidation Activity of Doped Ceria: Influence of Dopants. *Appl. Catal., B* **2016**, *197*, 105.
- Zhu, X.; Liu, Y.; Cong, Y.; Yang, W. Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>–Sm<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> Dual-Phase Membranes: One-Pot Synthesis and Stability in a CO<sub>2</sub> Atmosphere. *Solid State Ionics* **2013**, *253*, 57.
- Dong, X.; Lin, Y. Catalyst-Free Ceramic-Carbonate Dual Phase Membrane Reactor for Hydrogen Production from Gasifier Syngas. *J. Membr. Sci.* **2016**, *520*, 907.
- Vera, E.; Alcántar-Vázquez, B.; Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Chemisorption and Evidence of the CO Oxidation–chemisorption Mechanisms on Sodium Cobaltate. *Chem. Eng. J.* **2015**, *271*, 106.
- Alcántar-Vázquez, B.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. CO Oxidation and Subsequent CO<sub>2</sub> Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 9880.
- Guo, Y.; Zhao, C.; Li, C.; Lu, S. Low-Temperature CO Catalytic Oxidation over KOH-Hopcalite Mixtures and In Situ CO<sub>2</sub> Capture from Fire Smoke. In *Fire Science and Technology 2015*; Springer Singapore: Singapore, 2017; pp 725–733.
- Akgsornpeak, A.; Witoon, T.; Mungcharoen, T.; Limtrakul, J. Development of Synthetic CaO Sorbents via CTAB-Assisted Sol-Gel Method for CO<sub>2</sub> Capture at high Temperature. *Chem. Eng. J.* **2014**, *237*, 189.
- Witoon, T. Characterization of Calcium Oxide Derived from Waste Eggshell and its Application as CO<sub>2</sub> Sorbent. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3291.
- Witoon, T.; Mungcharoen, T.; Limtrakul, J. Biotemplated Synthesis of Highly Stable Calcium-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture via a Precipitation Method. *Appl. Energy* **2014**, *118*, 32.
- Abanades, J. C.; Alonso, M.; Rodriguez, N. Experimental Validation of in Situ CO<sub>2</sub> Capture with CaO during the Low Temperature Combustion of Biomass in a Fluidized Bed Reactor. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 512.
- Li, Y.-J.; Zhao, C.-S.; Qu, C.-R.; Duan, L.-B.; Li, Q.-Z.; Liang, C. CO<sub>2</sub> Capture Using CaO Modified with Ethanol/Water Solution during Cyclic Calcination/Carbonation. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 237.

(37) Cruz-Hernández, A.; Alcántar-Vázquez, B.; Arenas, J.; Pfeiffer, H. Structural and Microstructural Analysis of Different CaO–NiO Composites and Their Application as CO<sub>2</sub> or CO–O<sub>2</sub> Captors. *React. Kinet., Mech. Catal.* **2016**, *119*, 445.

(38) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of “sol–gel” Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 91.

(39) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemienińska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.