



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

***Membranas Bifásicas ($Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/$
 $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$)-Carbonato para la
Separación Selectiva de CO_2***

*Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica*

Presenta:

Ing. José Artemio Fabián Anguiano

Director de tesis

Dr. José Ortiz Landeros





ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 13:00 horas del día 22 del mes de Junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“ Membranas Bifásicas (Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ} / Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}) – Carbonato para la Separación Selectiva de CO₂ “

Presentada por el alumno:

FABIÁN

Apellido paterno

ANGUIANO

Apellido materno

JOSÉ ARTEMIO

Nombre(s)

Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 1 | 6 | 0 | 9 | 1 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS

DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ

DRA. ISIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA
(EXTERNO)

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ
(EXTERNO)



DR. HEBERTO ANTONIO M. BALMORI RAMÍREZ

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER

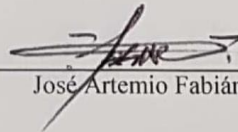


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 19 del mes de Junio del año 2018, el (la) que suscribe José Artemio Fabián Anguiano alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B160915, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación-ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. José Ortiz Landeros y cede los derechos del trabajo intitulado "Membranas Bifásicas (Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ})-Carbonato para la Separación Selectiva de CO₂" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: josefabang32@gmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



José Artemio Fabián Anguiano

ÍNDICE

| | |
|--|------|
| LISTA DE TABLAS | I |
| LISTA DE FIGURAS | II |
| RESUMEN | VIII |
| INTRODUCCIÓN | IX |
| OBJETIVOS | XIII |
| CAPITULO 1.- ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1 Tecnologías empleadas en la captura de CO ₂ . | 1 |
| 1.1.1 Pre-combustión. | 2 |
| 1.1.2 Oxi-combustión. | 3 |
| 1.1.3 Post-combustión. | 3 |
| 1.2 Materiales empleados para la captura de CO ₂ . | 4 |
| 1.2.1 Solventes a base de aminas. | 4 |
| 1.2.2 Liquidos iónicos. | 5 |
| 1.2.3 Materiales porosos. | 6 |
| 1.2.3.1 Adsorbentes carbonosos. | 7 |
| 1.2.3.2 Zeolitas. | 7 |
| 1.2.3.3 Silicas mesoporosas. | 8 |
| 1.2.3.4 MOFs. | 9 |
| 1.2.4 Sistema de membranas. | 10 |
| 1.2.4.1 Membranas orgánicas. | 10 |
| 1.2.4.2 Membranas inorgánicas. | 13 |
| 1.2.4.3 Membranas densas Metal-carbonato. | 16 |
| 1.2.4.4 Membranas densas Cerámico-carbonato con el uso de óxidos sólidos. | 18 |

| | |
|--|-----------|
| CAPITULO 2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 26 |
| 2.1 Síntesis de polvos cerámicos conductores electro-iónicos. | 26 |
| 2.1.1 Síntesis de polvos Fluorita-Perovskita $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ - $\delta/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ con relaciones en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60. | 27 |
| 2.2 Elaboración de soportes cerámicos. | 29 |
| 2.3 Caracterización microestructural de los soportes cerámicos CP- PSFC. | 32 |
| 2.3.1 Cálculo de porosidad de los soportes cerámicos. | 32 |
| 2.3.2 Determinación del tamaño de poro de los soportes cerámicos. | 35 |
| 2.4 Pruebas de estabilidad química de los soportes en CO_2 . | 40 |
| 2.5 Pruebas de mojabilidad con carbonatos fundidos en los soportes cerámicos. | 41 |
| 2.6 Fabricación de membranas bifásicas densas cerámico-carbonato. | 42 |
| 2.7 Pruebas de permeación de CO_2 a altas temperaturas. | 44 |
| CAPITULO 3.- RESULTADOS | 48 |
| 3.1 Obtención de los materiales electro-iónicos por el método de síntesis química CITRATO-EDTA. | 48 |
| 3.2 Estabilidad térmica de los polvos cerámicos electro-iónicos CP- PSFC con relaciones en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60. | 51 |
| 3.3 Formación de Membranas cerámico-carbonato y su caracterización. | 54 |
| 3.3.1 Sinterización, porosidad y microestructura de los soportes CP- PSFC. | 54 |
| 3.3.2 Estabilidad química en CO_2 de los diferentes soportes de membranas CP-PSFC. | 61 |
| 3.3.3 Pruebas de mojabilidad de los soportes de membranas CP-PSFC mediante medición de ángulo de contacto. | 66 |
| 3.3.4 Infiltración de los diferentes soportes CP-PSFC con carbonatos fundidos de Li/Na/K. | 67 |

| | | |
|----------------------------------|--|----|
| 3.4 | Evaluación de las propiedades de permeación de CO ₂ de las membranas cerámico-carbonato. | 69 |
| 3.4.1 | Obtención de las condiciones de sellado. | 69 |
| 3.5 | Efecto de la temperatura en las propiedades de permeación de las membranas cerámico-carbonato CP-PSFC. | 72 |
| CAPITULO 4.- CONCLUSIONES | | 90 |
| REFERENCIAS | | 92 |

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Comparación de valores de permeación de dióxido de carbono de diferentes sistemas de membranas densas tipo cerámico-carbonato. | 20 |
| 2 | Datos adquiridos por permeación de Helio en estado estacionario de los soportes de membranas. | 61 |
| 3 | Valores de permeación de CO ₂ y de energías de activación para promover la difusión de CO ₂ en las membranas cerámico-carbonato a altas temperaturas. | 76 |
| 4 | Valores de permeación de O ₂ y de energías de activación O ₂ en las membranas cerámico-carbonato a altas temperaturas. | 80 |
| 5 | Elementos detectados en porcentaje en peso de elementos detectados por microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDX) de la membrana 50CP-50PSFC permeada por CO ₂ /O ₂ durante 200 horas. | 89 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | | Página |
|--------|---|--------|
| 1 | Emisiones de CO ₂ generadas en el año 2014 por cada sector a nivel mundial (Agencia internacional de energía). | iX |
| 2 | Principales tecnologías empleadas en la mitigación de dióxido de carbono. | 1 |
| 3 | Reacciones Características de Aminas con dióxido de carbono. | 5 |
| 4 | Cationes y aniones que forman líquidos iónicos. | 6 |
| 5 | Representación esquemática de un sistema de dos fases separado por una membrana. | 10 |
| 6 | Representación esquemática de los principales tipos de membranas anisotrópicas. | 11 |
| 7 | Representación esquemática del mecanismo de difusión-dilución a través de una membrana polimérica de tipo asimétrica. | 12 |
| 8 | Procesos de separación con el uso de membranas en función del tamaño de poro. | 13 |
| 9 | Forma isotrópica y asimétrica que logran obtener las membranas inorgánicas de poro recto y tortuoso. | 14 |
| 10 | Mecanismos de difusión empleados en la separación de gases con el uso de membranas inorgánicas porosas: a) Difusión superficial, b) Difusión por multicapa, c) Condensación capilar, d) Difusión Knudsen. | 15 |
| 11 | Mecanismo de transporte de CO ₂ y O ₂ a través de una membrana metálica densa. | 17 |
| 12 | a) Estructuras cristalina tipo fluorita; b) celda unitaria de perovskita tipo ABO ₃ . | 18 |
| 13 | Membrana densa bajo un gradiente de potencial químico de oxígeno. | 19 |

| | | |
|----|--|----|
| 14 | Mecanismo de transporte de CO ₂ a través de una membrana densa cerámico-carbonato. | 21 |
| 15 | Material cerámico conductor iónico- conductor mixto. | 22 |
| 16 | Membrana bifásica cerámico-carbonato compuesto por un óxido cerámico de conducción iónica-electrónica. | 23 |
| 17 | Química de defectos en la estructura de la fase conductora iónica (fase CP). | 24 |
| 18 | Química de defectos en la estructura de la fase conductora mixta (fase PSFC). | 25 |
| 19 | Diagrama de bloques de la síntesis CITRATO-EDTA para la preparación de los polvos cerámicos electro-iónicos CP-PSFC, con relaciones en peso de 60:40%, 50:50% y 40:60%. | 28 |
| 20 | Diagrama de bloques de las etapas de fabricación de soportes cerámicos CP-PSFC con composición en porcentaje peso de 60:40,50:50 y 40:60. | 31 |
| 21 | a) Todos los poros incluidos y huecos poco profundos son incluidos en la medición; b) huecos poco profundos a lo largo de la superficie son excluidos de la medición. | 32 |
| 22 | Arreglo experimental para medición de porosidad aparente por la técnica de impregnación de agua. | 34 |
| 23 | Arreglo experimental para mediciones a temperatura ambiente de permeación de Helio para soportes cerámicos. | 37 |
| 24 | Arreglo experimental para mediciones a temperatura ambiente de permeación de Helio con presiones de trabajo establecidas en estado no estacionario para soportes y membranas cerámicas | 39 |
| 25 | Determinación cualitativa de la mojabilidad con carbonatos en los materiales cerámicos. | 42 |
| 26 | Proceso de impregnación de soportes cerámicos con carbonatos fundidos de Li/Na/k a 550°C. | 43 |

| | | |
|----|--|----|
| 27 | Montaje de membranas en equipo PROBOSTAT marca NORESC, así como partes que lo conforman. | 45 |
| 28 | Pruebas experimentales de permeación de CO ₂ /O ₂ a través de las membranas densas bifásicas densas cerámico-carbonato en el sistema PROBOSTAT marca NORECS, así como rampas de calentamiento empleadas durante las experimentaciones. | 46 |
| 29 | Diagrama de bloques general de las etapas para la fabricación y evaluación a altas temperaturas de las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato. | 47 |
| 30 | ATG-ATD gel de composición 60CP-40PSFC adquirido durante la síntesis química CITRATO-EDTA. | 49 |
| 31 | Patrón de difracción de rayos-X polvos 60CP-40PSFC obtenidos por el método de síntesis químico CITRATO-EDTA. | 50 |
| 32 | Patrones de difracción polvos electro-iónicos CP-PSFC con relación en por ciento peso de 60:40 calcinados de 300 a 1200°C por 10 horas. | 52 |
| 33 | Patrones de difracción polvos electro-iónicos CP-PSFC con relación en por ciento peso de 50:50 calcinados de 300 a 1200°C por 10 horas. | 52 |
| 34 | Patrones de difracción polvos electro-iónicos CP-PSFC con relación en por ciento peso de 40:60 calcinados de 300 a 1200°C por 10 horas. | 53 |
| 35 | a), b), c) Gráficos de por ciento de alargamiento en función de la temperatura de los soportes cerámicos sin formador de poro con relación en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60. | 55 |
| 36 | a), b), Gráficos de por ciento de alargamiento con derivada en función de la temperatura de la fase fluorita y perovskita puras por separado. | 55 |
| 37 | Tendencia de los valores de porosidad de los soportes cerámicos sinterizados a 1050°C por 15 horas con contenido de formador de poro de 15 %volumen. | 56 |
| 38 | Imagen MEB con inserto de la sección transversal del soporte de membrana 60:40 con 15% en volumen de formador de poro sinterizado a 1050°C por 15 horas. | 57 |

| | | |
|----|---|----|
| 39 | Imagen MEB con inserto de la sección transversal del soporte de membrana 50:50 con 15% en volumen de formador de poro sinterizado a 1050°C por 15 horas. | 58 |
| 40 | Imagen MEB con inserto de la sección transversal del soporte de membrana 40:60 con 15% en volumen de formador de poro sinterizado a 1050°C por 15 horas. | 59 |
| 41 | Permeación de Helio a temperatura ambiente en estado estacionario de los soportes de membranas de diferente composición (60:40, 50:50, 40:60). | 60 |
| 42 | Patrones de difracción de soportes de membrana 60CP-40PSFC expuestos a atmosferas de 100% CO ₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C. | 62 |
| 43 | Patrones de difracción de soportes de membrana 50CP-50PSFC expuestos a atmosferas de 100% CO ₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C. | 62 |
| 44 | Patrones de difracción de soportes de membrana 40CP-60PSFC expuestos a atmosferas de 100% CO ₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C. | 63 |
| 45 | Espectros IR con longitud de onda de 500 a 4000cm ⁻¹ de los soportes 60CP-40PSFC expuestos a una atmosfera de 100% CO ₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C. | 64 |
| 46 | Espectros IR con longitud de onda de 500 a 4000cm ⁻¹ de los soportes 50CP-50PSFC expuestos a una atmosfera de 100% CO ₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C. | 65 |
| 47 | Espectros IR con longitud de onda de 500 a 4000cm ⁻¹ de los soportes 40CP-60PSFC expuestos a una atmosfera de 100% CO ₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C. | 65 |
| 48 | Soporte cerámico Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O ₃ . | 66 |
| 49 | Soporte cerámico (Ce _{0.9} Pr _{0.1} O ₂ /Pr _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}). | 66 |

| | | |
|----|--|----|
| 50 | Imagen MEB obtenida por electrones secundarios de membrana densa bifásica cerámico-carbonato con inserto de imagen obtenida en modo composicional mostrando la fase de carbonatos impregnados. | 67 |
| 51 | Gráficos de presión de gas permeado con respecto del tiempo obtenidos por la permeación de Helio en estado no estacionario de las membranas cerámico-carbonato CP-PSFC. | 68 |
| 52 | Análisis térmico ATD anillo de plata que fue usada como sello abarcando un intervalo de medición de 43°C a 1000°C con atmosfera de aire. | 69 |
| 53 | a) Cromatograma obtenido en la prueba de sellado de membranas cerámico-carbonato a 950°C empleando anillos de plata, b) Cromatograma obtenido en la prueba de sellado de membranas cerámico-carbonato a 950°C usando sellos cerámicos. | 70 |
| 54 | Permeación de CO ₂ en función de la temperatura para las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato CP-PSFC con espesores de 1 mm. | 74 |
| 55 | Regresión lineal de la permeación de CO ₂ en función de la temperatura (ln (JO ₂) vs 1/temperatura (°K)) de las membranas cerámico-carbonato. | 75 |
| 56 | Comportamiento de la permeación de oxígeno en función de la temperatura en las membranas bifásicas densas cerámico-carbonato. | 78 |
| 57 | Gráficos de Arrhenius de las membranas bifásicas cerámico-carbonato (CP-PSFC) para determinar la energía de activación de oxígeno. | 79 |
| 58 | Pruebas de estabilidad térmica y química de la membrana 50CP-50PSFC a 875°C hasta por 200 horas para permeación de CO ₂ . | 82 |
| 59 | Comportamiento del flujo de O ₂ durante la prueba de estabilidad térmica y química de la membrana 50CP-50PSFC a 875°C por 200 horas. | 82 |
| 60 | Difractogramas de la superficie de las membranas cerámico-carbonato que estuvieron en contacto directamente con la mezcla de gases 85%aire/15%CO ₂ por tiempos de 70, 90 y 200 horas. | 84 |

| | | |
|----|--|----|
| 61 | Difractogramas de la superficie de las membranas permeadas por CO ₂ /O ₂ por tiempos de 70, 90 y 200 horas. | 84 |
| 62 | Espectros de absorción FT-IR (4000-400cm ⁻¹) de las membranas bifásicas cerámico-carbonato que estuvieron en contacto con la alimentación de los gases durante tiempos de 70, 90 y 200 horas. | 85 |
| 63 | Espectros de absorción FT-IR (4000-400cm ⁻¹) de las membranas bifásicas cerámico-carbonato de las superficies permeadas por CO ₂ /O ₂ durante tiempos de 70, 90 y 200 horas. | 86 |
| 64 | Imágenes MEB obtenidas por electrones secundarios con insertos en modo composicional de las superficies de las membranas que estuvieron en contacto de manera directa con la mezcla de gas 85%aire/15%CO ₂ y las superficies permeadas por CO ₂ /O ₂ por tiempos de 70, 90 y 200 horas. | 88 |
| 65 | Análisis cualitativo por microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDX) de la membrana 50CP-50PSFC permeada por CO ₂ /O ₂ durante 200 horas. | 89 |

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron membranas densas bifásicas tipo cerámico-carbonato con fórmula $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ (CP-PSFC) para la separación selectiva de CO_2 a altas temperaturas. Inicialmente se prepararon polvos cerámicos CP-PSFC con relaciones en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60 mediante el uso del método de síntesis químico citrato-EDTA. Se adicionó polvo de grafito como formador de poro a los polvos cerámicos de diferente composición empleando molienda. Los polvos obtenidos se usaron en la fabricación de soportes de membranas con configuración de disco a través de prensado uniaxial y sinterización incipientemente a $1050^\circ C$. Posteriormente, la obtención de membranas densas se llevó a cabo mediante la infiltración de los soportes de manera directa a $550^\circ C$ con una mezcla eutéctica compuesta por carbonatos fundidos de Li/Na/K. Para elucidar la mojabilidad de los carbonatos fundidos en los soportes cerámicos, se realizaron mediciones de ángulo de contacto. La porosidad de los soportes cerámicos sinterizados y las características microestructurales de las membranas densas cerámico-carbonato fueron caracterizadas por mediciones de porosidad aparente, permeación de helio a temperatura ambiente y análisis por microscopia electrónica de barrido. Aunado a lo anterior, se empleó difracción de rayos-X para corroborar la estructura cristalina de la fase CP y PSFC que conforman las membranas bifásicas densa. Otras técnicas de caracterización empleadas fueron, análisis dilatométricos para establecer condiciones de sinterización de los soportes cerámicos, FT-IR y EDS se emplearon para identificar productos obtenidos por las pruebas de permeación y de estabilidad térmica y química a altas temperaturas ($850^\circ C$ - $950^\circ C$) realizadas en atmosferas de trabajo de $N_2/O_2/CO_2$. Finalmente los resultados indican que las membranas densas cerámico-carbonato CP-PSFC presentan excelente desempeño de permeación de CO_2 y O_2 cuando son expuestas a altas temperaturas, presentando buen comportamiento de estabilidad térmica y química hasta por 200 horas con alta selectividad de CO_2/N_2 y O_2/N_2 .

INTRODUCCIÓN

A partir del inicio de la revolución industrial (siglo XVIII), las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) han contribuido de manera negativa al cambio climático¹. Emisiones derivadas de la quema de combustibles fósiles y el cambio de uso de suelo han sido las principales causas que han provocado la disminución de la capacidad fotosintética del planeta tierra¹. Expertos del clima han reportado que dentro de los diversos GEI existentes, principalmente las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera han incrementado con mayor intensidad desde la segunda mitad del siglo XX, manifestando un promedio por año de 2 partes por millón, llegando a alcanzar para el año 2015 una concentración de 399 partes por millón². Aunado a lo anterior, las principales fuentes de emisiones de los gases de efecto invernadero que han impulsado directamente al calentamiento global, son los sectores correspondientes a la industria, la generación de energía y el transporte, que contribuyen con el 42%, 23% y el 19% respectivamente². La figura 1, muestra la contribución de los niveles de CO₂ emitidos a nivel mundial por cada sector mencionado en el año 2014 de acuerdo al reporte anual generado en el 2016 por la agencia internacional de energía².

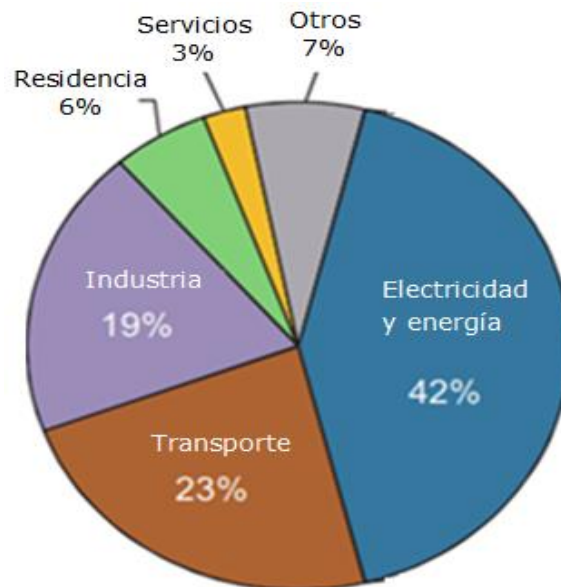


Figura 1. Emisiones de CO₂ generadas en el año 2014 por cada sector a nivel mundial (Agencia internacional de energía).

En México, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio climático (INECC) publicó en el año 2015 que el GEI con mayor emisión en el país fue el CO₂, registrando 499.7 megatoneladas, seguido por el metano con 126.59 megatoneladas y el óxido nitroso con 29.94 megatoneladas^{3,4}. Por lo cual en respuesta a la severa problemática que afecta al planeta tierra debido a los diversos GEI generados, se ha realizado una intensa actividad de investigación enfocada al desarrollo de tecnologías para aquellos gases que han demostrado ser importantes impulsores del calentamiento global. Específicamente, dióxido de carbono es producido principalmente por muchos procesos industriales, también es emitido como resultado de reacciones químicas durante la producción de minerales, cemento y de cal; así como en procesos especializados de producción de metales⁵. Dentro de las actividades tecnológicas desarrolladas para resolver la problemática ambiental generada por el CO₂, se han empleado procesos de pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión que han involucrado el desarrollo de materiales a base de absorbentes y otros métodos de captura de CO₂ como lo son los sistemas de zeolitas, disolventes a base de aminas, y la separación con membranas poliméricas⁶⁻¹¹. Sin embargo, realizar la captura de CO₂ con el uso de estos materiales ha sido costoso y difícil bajo condiciones industriales donde el gas de combustión puede ser originado por arriba de los 400°C y en casos específicos hasta alcanzar 1000°C, presentando de esta manera en los materiales; inestabilidad, baja eficiencia de absorción y corto tiempo de vida^{6,10,12,13}. Aunado a lo anterior, la comunidad científica se ha enfocado en el estudio de membranas inorgánicas, debido al bajo costo, menor consumo de energía, resistencia a la temperatura y capacidad para separar CO₂ a altas temperaturas, ya que también se ha examinado que al separar dicho gas a temperaturas de condiciones industriales que van desde los 450°C a los 850°C puede ser aprovechado como materia prima para llevar a cabo la producción de gas de síntesis a través de la reacción de reformado de metano en seco (ecuación 1)¹⁴⁻¹⁶.



Las membranas bifásicas compuestas por una fase metálica y una fase de carbonatos fundidos han sido de los primeros estudios realizados para llevar a cabo la separación de CO_2 de manera selectiva a temperaturas por arriba de los 400°C . En el mecanismo que se presenta en dichas membranas; la conducción interna de electrones y iones CO_3^{2-} son fundamental para separar el CO_2 de manera selectiva a altas temperaturas. Sin embargo, en estos materiales se ha presentado como limitante, la forzosa presencia de oxígeno en el gas de alimentación para poder llevar a cabo la conversión del CO_2 a iones CO_3^{2-} y asimismo transportarse a través de la membrana. La inestabilidad térmica, la cual es originada por reacciones secundarias entre la fase metal-carbonato y el oxígeno que es alimentado ha sido otra limitante en el proceso, ya que esto conlleva a la oxidación de la fase metálica, produciendo la reducción de la conductividad electrónica del soporte, el decremento de la selectividad de los materiales y las bajas permeaciones de CO_2 ^{17,18}.

No obstante lo anterior, los materiales cerámicos con propiedades de conducción iónica, electrónica y mixta también han sido estudiados para mejorar las propiedades de conducción, estabilidad térmica (altas temperaturas), estabilidad química (ambientes ácidos) y selectividad en la fabricación de membranas bifásicas para la separación selectiva de CO_2 ¹⁹⁻²¹. Los sistemas de membranas bifásicas cerámico-carbonato a base de materiales con estructura tipo Perovskita y Fluorita tales como $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LCGFA), $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ (BYS), ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 y $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC), han sido solo algunos de los sistemas en los cuales se ha trabajado para mejorar las propiedades mencionadas ^{19,20,22,23}. Si bien con lo anterior, en estos materiales se ha optimizado la conducción de CO_2 a través de las membranas, la insuficiente estabilidad térmica y química que se ve reflejada en la pérdida paulatina de la capacidad de permeación de CO_2 a altas temperaturas. Para tratar de resolver dichos problemas en las membranas bifásicas cerámico-carbonato, diferentes investigaciones se han enfocadó en la fabricación de membranas para la separación de oxígeno, han ampliado el enfoque sobre el uso de los materiales

cerámicos de conducción iónica, electrónica y mixta, puesto que se ha observado que el dopaje y combinación de fases iónicas (materiales tipo fluorita) con fases electrónicas (materiales tipo perovskita), da origen a materiales compósitos que mejoran las propiedades de estabilidad tanto térmica como química en atmosferas acidas como lo es el dióxido de carbono, creando de esta manera materiales prometedores en el campo de las membranas bifásicas cerámico-carbonato para la separación selectiva de CO₂ a altas temperaturas²⁴⁻³¹.

En el presente proyecto de investigación se plantea el estudio de materiales cerámicos con propiedades de conductividad iónica y electro-iónica a base de Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} para la fabricación y evaluación de membranas bifásicas tipo cerámico-carbonato en la separación selectiva de CO₂ a elevadas temperaturas (700°C-900°C).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Obtener membranas densas cerámico-carbonato y evaluar propiedades de estabilidad térmica, química y de permeación en CO₂ para su aplicación en la separación selectiva de CO₂ a altas temperaturas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar mediante el método de síntesis química EDTA-citratos precursores diferentes materiales cerámicos conductores iónicos y electro-iónicos con formula $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ y caracterizarlos.
- Establecer las condiciones de procesamiento para fabricar membranas densas cerámico-carbonato con configuración de disco por medio de prensado uniaxial e infiltración con carbonatos fundidos.
- Caracterizar y evaluar la estabilidad térmica y química de las membranas en atmosferas ricas en CO₂ y en temperaturas de entre 700 y 900°C.
- Evaluar las propiedades de permeación de las membranas fabricadas, en términos de su flujo de permeación y selectividad en atmosferas de N₂/O₂/CO₂ a temperaturas de 700 a 900°C.

1.- ANTECEDENTES

1.1 Tecnologías empleadas en la captura de CO₂.

La problemática ambiental que se ha generado a nivel mundial debido a las excesivas emisiones de gases de efecto invernadero, en especial el dióxido de carbono el cual es originado principalmente a causa de las diversas actividades humanas, ha forzado a desarrollar tecnologías tales como la pre-combustión, oxi-combustión y la post-combustión, las cuales son esquematizadas en la figura 2

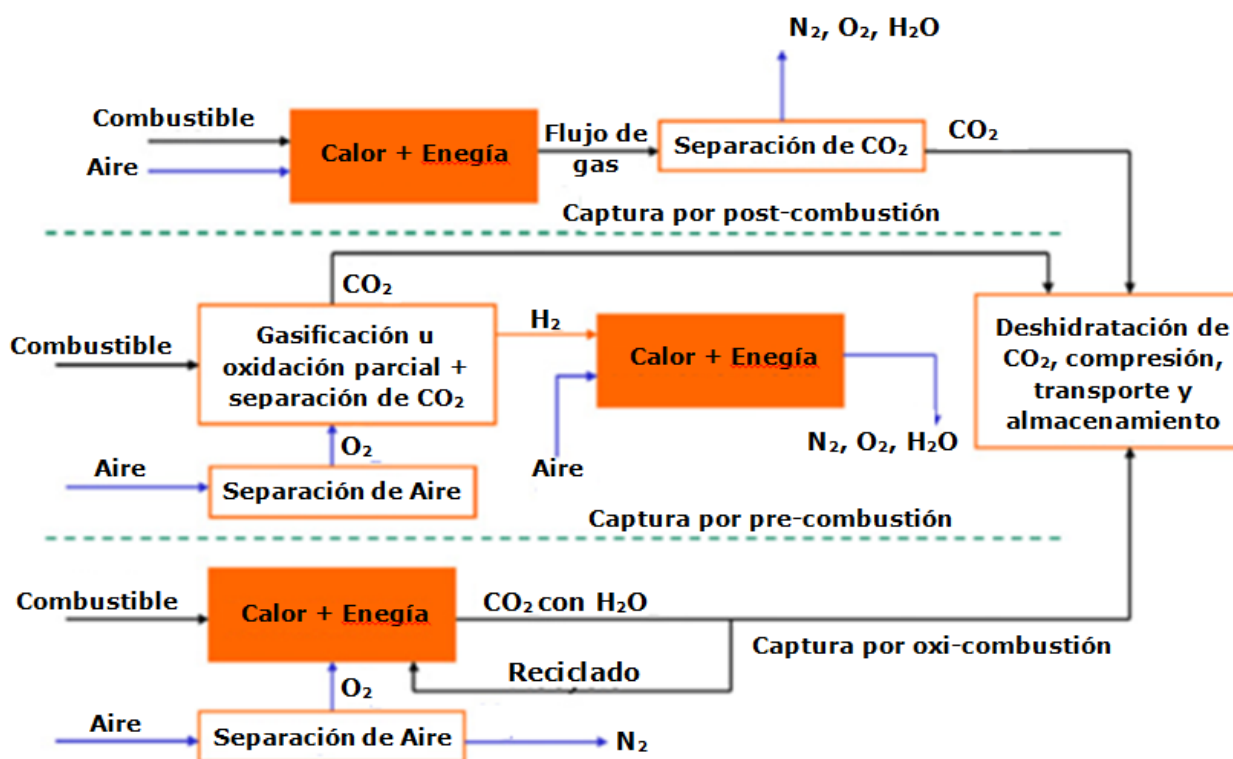


Figura 2. Principales tecnologías empleadas en la mitigación de dióxido de carbono.

1.1.1 Pre-combustión.

El proceso de captura de CO₂ por pre-combustión, principalmente es llevado a cabo por ciclos de gasificación en los combustibles fósiles. Por lo general este método de captura es integrado en plantas de energía, removiendo el carbón por una combustión o un reformado parcial con cantidades sub estequiométricas de oxígeno que generalmente van acompañadas con vapor de agua a presiones de 30 a 70 atmósferas, dando origen a una mezcla de gas de síntesis que contiene principalmente CO y H₂^{6,9,12,32}. En este método se adiciona vapor de agua al gas de síntesis obtenido para posteriormente ser transportado a través de una serie de lechos catalíticos y depurar la presencia de gases ácidos. Una reacción de desplazamiento gas-agua es ocasionada ayudando a reducir la temperatura del proceso, sin embargo, se promueve la conversión de CO a CO₂ (ecuación 2).



El CO₂ producido es separado para dejar un gas rico en hidrógeno, empleando solventes a presiones elevadas para proceder con la disolución del mismo. Finalmente, el CO₂ es liberado conforme la presión en el proceso disminuye, evitando la necesidad de adquirir mucho calor para lograr la regeneración de los solventes. La presencia de ciertos contaminantes tales como el mercurio durante el proceso de captura, la baja capacidad de separación debido a las bajas temperaturas de operación y el gasto económico que se necesita, han sido las mayores desventajas que ha presentado citada tecnología^{12,33,34}.

1.1.2 Oxi-combustión.

En el proceso por oxi-combustión principalmente la ignición conjunta de carbón y oxígeno es llevada a cabo en calderas de hornos para dar lugar a una corriente de gases de combustión con contenidos especialmente de CO₂ y vapor de agua y donde el CO₂ puede purificarse con relativa facilidad^{6,9,12,33}. En la quema del combustible, el oxígeno en el aire se combina químicamente con el hidrógeno y el carbón del combustible originando un flujo de gas rico en CO₂ y vapor de agua liberando calor en el proceso, mientras que el nitrógeno químicamente inerte que se encuentra en el aire diluye el oxígeno reactivo llevándose parte de la energía de los gases de combustión^{6,9,35}.

Una etapa de compresión de CO₂ es aprovechada en el proceso a través de múltiples etapas de enfriamiento de los gases de combustión para remover vapor de agua y contaminantes tales como NO_x y SO_x que pueden elevar las altas temperaturas y promover la corrosión en los equipos. En esta tecnología el uso de solventes químicos no son requeridos esencialmente en la separación de CO₂^{35,36}.

1.1.3 Post-combustión.

La tecnología empleada en la post-combustión, primordialmente consiste en el uso de diferentes técnicas de procesamiento de captura del CO₂ emitido por la quema de combustibles fósiles en las plantas de energía^{33,37}. El principal propósito es llevar a cabo la mayor parte de la captura de dióxido de carbono que es generado durante la combustión junto con grandes cantidades de nitrógeno pertenecientes al aire que se encuentra en los gases de combustión^{38,39}. En esta área el uso de varios solventes ha sido implementado debido a la capacidad con la que cuentan para tratar grandes volúmenes de gases de combustión, donde el CO₂ se elimina de los gases de emisión a temperaturas relativamente bajas (50°C-120°C). El CO₂ eliminado de los solventes es secado, para posteriormente ser comprimido y transportado a una instalación de almacenamiento segura. Sin embargo se ha observado que el

requerimiento de energía térmica necesaria para regenerar las soluciones aumenta el costo de operación, orillando a citada tecnología a la investigación de sistemas alternos, como tal es el caso de los sistemas a base de membranas ^{12,38,40}.

1.2 Materiales empleados para la captura de CO₂.

1.2.1 Solventes a base de aminas.

Dentro de los materiales que se han empleado en las diversas tecnologías de captura de CO₂ como bien se mencionó con anterioridad, el desarrollo de solventes ha sido una opción en la eliminación de dióxido de carbono en los gases residuales provenientes de la combustión de combustibles fósiles ^{39,41,42}. Generalmente los solventes actúan al ponerse en contacto con los gases de combustión en torres absorbentes para reaccionar químicamente con el CO₂ y dar lugar a un líquido rico del mismo, el líquido rico del gas contaminante posteriormente es calentado en separadores de vapor y/o es llevado a cabo a reducciones de presión para poder obtener corrientes de CO₂ puro y proceder con la regeneración de los solventes ^{33,43,44}. Las soluciones a base de carbonato de potasio, alcanolaminas, monoetanolamina y dietanolamina son algunos ejemplos de los materiales que han sido empleados en los procesos de separación de dióxido de carbono. En la figura 3 se muestran dos reacciones típicas de los mencionados materiales ^{39,42,45}. Sin embargo con el uso de estos solventes se han presentado ciertas limitantes tales como: corrosión en los equipos empleados, degradación de los solventes, formación de sales termoestables, pérdidas de los solventes, elevadas energías para la regeneración de las mismos, presencia de toxicidad, además de presentar bajas velocidades de reacción promoviendo pobres transferencias de masa de dióxido de carbono ^{44,46}.

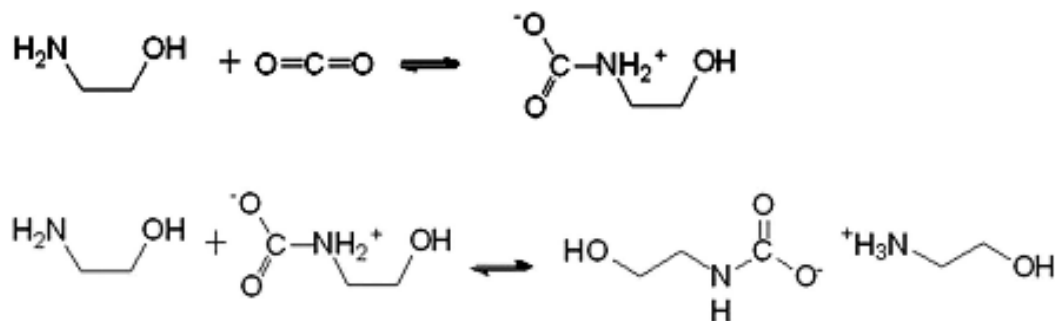


Figura 3. Reacciones Características de Aminas con dióxido de carbono.

1.2.2 Líquidos iónicos.

Principalmente los líquidos iónicos se encuentran constituidos por sales de bajo punto de fusión que presentan combinaciones de aniones poliatómicos y cationes orgánicos cuyo objetivo es ayudar a ajustar propiedades físicas y químicas en la separación y captura de CO_2 ^{45,47,48}. La mayor parte de los cationes adquieren una naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones se encuentran conformados por diferentes elementos químicos⁴⁷⁻⁵⁰. Generalmente, los factores que influyen con el uso de estos materiales para promover la solubilidad física y química del CO_2 y llevar a cabo la reacción con el dióxido de carbono incluyen; el volumen de los líquidos, los aniones y cationes a emplear y la estructura o constitución química de los mismos. Grupos de sales de imidazolio, amonio cuaternario, pirrolidinio, piridinio o tetraalquilfosfonio son algunos ejemplos de cationes orgánicos, mientras que sales compuestas principalmente por hexafluorofosfato, triflato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y triflimida integran a los aniones⁴⁹⁻⁵¹. La figura 4 representa de forma esquemática algunos ejemplos de cationes y aniones que forman líquidos iónicos.



Figura 4. Cationes y aniones que forman líquidos iónicos.

1.2.3 Materiales porosos.

Debido a que los procesos de separación de dióxido de carbono a través del uso de solventes presentan desventajas tales como bajas áreas de contacto entre el gas-líquido, bajas cargas de CO₂ y corrosión severa en los equipos; los métodos de adsorción con el uso de sólidos porosos han sido una alternativa en las tecnologías empleadas para la separación y captura de CO₂. Lo anterior se basa en que las moléculas del CO₂ son adheridas a la superficie de la fase sólida porosa mediante mecanismos de fisisorción y quimisorción⁵². Generalmente los materiales deben mostrar características deseables para la separación de alta pureza como lo son: grandes valores de superficie específica para ofrecer una alta capacidad de adsorción, ser lo suficientemente selectivos de la mezcla de gases alimentados y afinidad por parte del gas a separar (dióxido de carbono) en la superficie del material bajo ciertas condiciones sin formar enlaces químicos^{52,53}. Durante la captura con el uso de los materiales porosos, el potencial químico del CO₂ adsorbido es menor que el potencial químico del CO₂ en la mezcla de gases, teniendo los materiales la capacidad necesaria para revertir el potencial químico de la fase adsorbida a través de cambios en la presión o mediante extracciones con un gas fácilmente separable como lo es el vapor⁵³. Algunos ejemplos de los materiales porosos que se han empleado para la separación y captura de CO₂ a continuación serán descritos.

1.2.3.1 Adsorbentes carbonosos.

Dentro de los materiales porosos que se han estudiado para separar CO₂, los materiales carbonosos han sido incluidos debido a la imperceptible resistencia difusa que logran obtener; lo anterior debido a la variabilidad de la estructura de poro, los grandes volúmenes de poro y las altas áreas específicas que presentan⁵³⁻⁵⁶. Los materiales a base de carbón tales como el carbón activado, tamices de carbón molecular, nanotubos de carbón y el grafeno son solo algunos ejemplos de los materiales investigados, mostrando que la selectividad por el CO₂ de los citados materiales se ve beneficiada a medida que las presiones en los procesos de captura aumentan (por encima de 2 MPa) y las temperaturas disminuyen (130°C a 25°C)^{57,58}. Sin embargo la movilidad del CO₂ dentro de algunos materiales carbonosos puede verse afectada; en especial para materiales donde la difusión se lleva a cabo a través de los microporos como es el caso de los tamices de carbón molecular^{59,60}.

1.2.3.2 Zeolitas.

Las zeolitas principalmente se encuentran conformadas por aluminosilicatos cristalinos con una estructura abierta altamente ordenada, las cuales pueden diversificarse por el tamaño y la forma de los canales que llegan a adquirir, el tipo de estructura que exhiben y la relación de Aluminio/Silicio que obtienen⁵⁰. En la aplicación para la captura de dióxido de carbono, tienen la capacidad de trabajar a presiones bajas (hasta 1 bar), demostrando que la eficiencia de adsorción de las zeolitas se ven afectadas en gran medida por su tamaño, densidad de carga y composición química de los cationes en sus estructuras porosas^{57,61-63}. Aunado a lo anterior, la naturaleza y la distribución de los cationes influyen en las propiedades finales de la capacidad de adsorción de CO₂ en las zeolitas; esto debido a que su presencia no solo promueve modificaciones del campo eléctrico dentro de los poros, sino que también influye en cambios de la estructura morfológica de las zeolitas, originando variaciones en la cinética de adsorción⁶⁴⁻⁶⁶. Zeolitas tipo X y tipo A son un claro ejemplo de lo ya mencionado, sin embargo han sido investigados para su uso

en la separación y captura de CO₂ por la selectividad de adsorción de CO₂ que presentan ante otros gases tales como el nitrógeno a temperatura ambiente y a presiones de hasta 32 bar^{63,64,66,67}. A diferencia de los materiales carbonosos, las zeolitas obligan que las energías de interacción gas-sólido dentro de las cavidades o canales en los adsorbentes sean mayores, reflejando valores de alrededor de 30KJ/mol; es decir 10 veces mayor que el que presentan los materiales carbonosos como es el caso del carbón activado que muestra un calor de adsorción de 3KJ/mol^{57,68,69}. No obstante la débil resistencia a la humedad debido al carácter altamente hidrofílico que presentan las zeolitas, puede dar inicio a alteraciones en el campo eléctrico dentro de los poros, promoviendo a su vez a reducciones de la fuerza de interacción entre el cuadrupolo del CO₂-cationes y ocasionar que la capacidad de adsorción de dióxido de carbono disminuya en gran medida^{65,70}.

1.2.3.3 Silicas mesoporosas.

Las silicas mesoporosas pertenecientes a la familia de sólidos adsorbentes, presentan propiedades tales como simetrías de estructuras ordenadas, altas áreas específicas y grandes volúmenes de poro; por lo que al presentar señaladas características estos materiales han sido abarcados en el estudio de la separación y captura de dióxido de carbono⁷¹⁻⁷⁵. Sin embargo diversos estudios enfocados en la separación y captura de dióxido de carbono, han demostrado que por naturaleza estos materiales presentan baja eficiencia en la captura de CO₂, además de requerir largos tiempos para llevar a cabo su regeneración y careciendo de estabilidad química durante varios ciclos de trabajo⁷⁶⁻⁸⁰.

Las modificaciones superficiales a través de la introducción de grupos funcionales con el uso de co-polimeros, surfactantes y aminas han sido realizadas con la finalidad de mejorar la afinidad química por el CO₂ y obtener aumentos en la capacidad de captura de citado gas^{64,71,79,81,82}. Materiales mesoporosos pertenecientes a las familias de las silicas mesoporosas M41S, materiales de tipo amorfo santa bárbara SBA-15, silicas de tamiz molecular MCM-41y la silicas mesoporosas con forma de surfactante (AMS) son ejemplos

de investigaciones realizadas para el mejoramiento en la capacidad de captura de dióxido de carbono, mostrando que la capacidad de adsorción por el CO₂ con citados materiales se promueve en intervalos de presiones que van de 0.02 bar a 30 bar y a temperaturas de 50°C a 140°C^{77,83-86}.

1.2.3.4 MOFs.

Los materiales órgano-metálicos (por sus siglas en inglés MOFs) han sido motivo de investigación en la separación y captura de CO₂ ya que presentan estructuras cristalinas ordenadas, altas porosidades, diversidad en los tamaños de poro y funcionalidades químicas ajustables^{63,86,87}. Principalmente los MOFs están compuestos por un ion metálico que puede ser Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ o Zn²⁺ coordinado por un enlazador orgánico rígido (carboxilatos, tetrazolatos o sulfonatos); su preparación generalmente es a través de síntesis químicas como lo son las síntesis hidrotermal, síntesis asistida por sonicación, síntesis asistida por microondas y síntesis por estado sólido^{86,88-90}. MOFs base zinc, cobre y escandio son algunos ejemplos de estudios reportados en la separación y captura de dióxido de carbono; mostrando en estos materiales que la capacidad de captura por el CO₂ es llevada a cabo a temperatura ambiente promoviendo a la saturación de los poros que conforman citados materiales cuando se incrementa la presión, alcanzando estados en los cuales la capacidad de captura de CO₂ se muestra nula^{87,91-94}. La baja estabilidad térmica y química que presentan los MOFs promueve surgimientos de colapsos en la porosidad además de causar cambios estructurales conllevando poco a poco a la destrucción de sus estructuras cristalinas^{86,95,96}.

1.2.4 Sistema de membranas.

Los sistemas de membranas también han sido en gran medida una de las disciplinas desarrolladas primordialmente en los procesos de separación y captura de emisiones de gases de efecto invernadero, en especial el dióxido de carbono^{7,97-100}. Generalmente una membrana está definida como una barrea física semipermeable entre dos fases que debe ser selectiva al transporte de especies y que impida su contacto íntimo entre dichas fases (figura 5) coexistiendo diversas clases que están en función del tamaño de las especies químicas a separar^{7,98,101,102}. Estos materiales pueden ser homogéneos (uniforme en composición y estructura) o heterogéneos (dos o más fases y composición química diferente) y los procesos de separación en los cuales son involucrados se encuentran impulsados principalmente por la aplicación de una fuerza motriz que puede ser una presión, una concentración o campo eléctrico a través de los mismos. Habitualmente las membranas se encuentran clasificadas en función de la composición química (orgánica y/o inorgánica), distinguiéndose por ser densas o porosas^{98,101,103}.

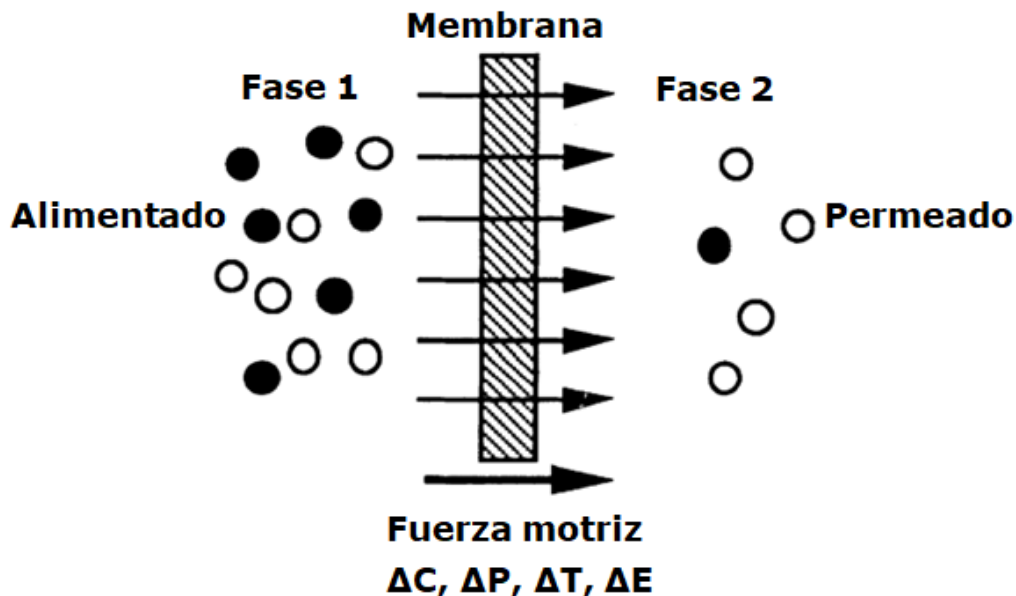


Figura 5. Representación esquemática de un sistema de dos fases separado por una membrana.

1.2.4.1 Membranas orgánicas.

Las membranas orgánicas compuestas principalmente por polímeros se encuentran divididas en dos categorías: vítreas y elásticas y a su vez pueden ser densas o porosas haciendo útil estas características para su uso en procesos por microfiltración, ultrafiltración, separación de gases y pervaporación^{7,98,104,105}. Por lo general en los procesos por microfiltración y ultrafiltración las membranas tipo porosas predominan debido a que el tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro que presentan son factores clave para llevar a cabo la separación^{7,98}. En los procesos de pervaporación y separación de gases, el uso de membranas poliméricas con películas superficiales densas de estructuras anisotrópicas (compuestas o asimétricas) las cuales son representadas por la figura 6 han sido estudiadas, demostrando que la elección del material determina directamente las características de separación, la estabilidad térmica y química y el rendimiento de las membranas (selectividad y flujo)^{98,106,107}.

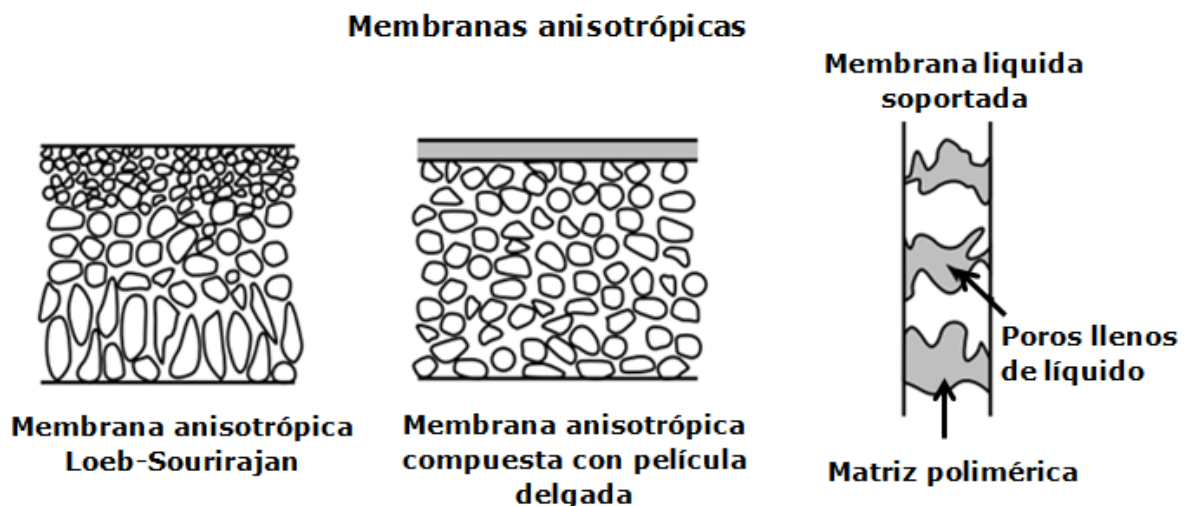


Figura 6. Representación esquemática de los principales tipos de membranas anisotrópicas.

Para la separación y captura de dióxido de carbono, las propiedades físicas, químicas y de estabilidad térmica de los polímeros han limitado en gran medida su aplicación en la fabricación de membranas; puesto que las altas temperaturas provenientes de los gases de combustión que es originada por

arriba de los 400°C, se promueven la rápida degradación de los materiales reflejando bajas eficiencias de permeación a través de las membranas¹⁰⁸⁻¹¹¹.

Por otra parte el mecanismo de separación que presentan los citados materiales principalmente es llevado a cabo a través de una difusión-dilución que se encuentra directamente relacionada con la permeabilidad de los materiales; la figura 7 junto con la ecuación 3 ejemplifican dicho mecanismo en una membrana polimérica de tipo asimétrica¹¹²⁻¹¹⁴.

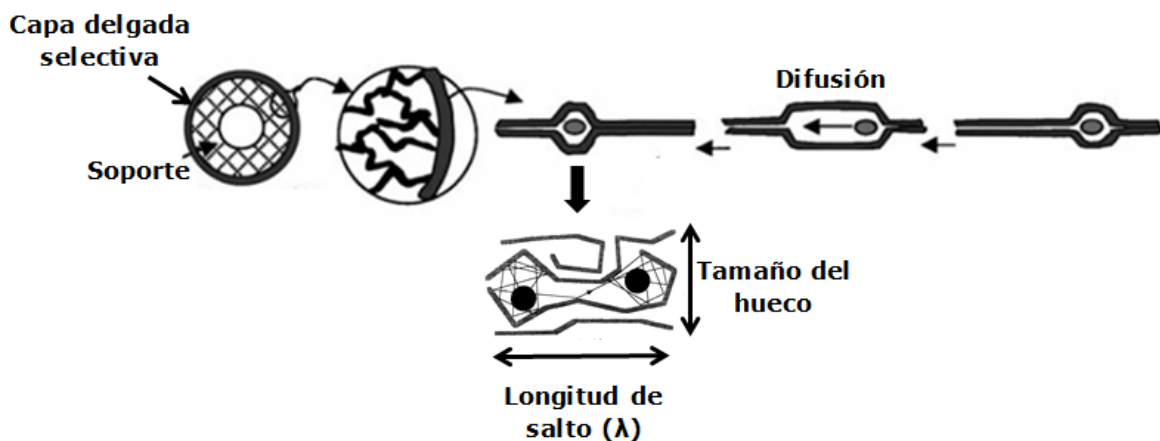


Figura 7. Representación esquemática del mecanismo de difusión-dilución a través de una membrana polimérica de tipo asimétrica.

$$P=DS \text{ (Ec.3)}$$

Dónde:

P= Coeficiente de permeabilidad que da una medida del flujo a través de la membrana expresado como $\text{cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$.

D= Coeficiente de difusividad que representa la movilidad de las moléculas dentro de la membrana y que es indicado como cm^2s^{-1} .

S= Coeficiente de solubilidad que interpreta la solubilidad de las moléculas de los gases a separar dentro de las membranas; el cual es descrito como $\text{cm}^3 \text{ (STP) cmHg}^{-1}$.

1.2.4.2 Membranas inorgánicas.

Los materiales inorgánicos comparados con los materiales poliméricos, poseen mejores propiedades de estabilidad térmica y química y han sido estudiados con gran interés en la fabricación de membranas para su aplicación en procesos de separación^{7,115}. Las membranas inorgánicas del mismo modo que las membranas orgánicas se caracterizan por ser densas o porosas; fabricando las membranas inorgánicas mediante el uso de materias de tipo cerámico, vidrio o metales^{7,97,98,116}. Por lo general las membranas inorgánicas porosas cuentan con una capa superior delgada soportada sobre un soporte poroso que puede ser de metal o cerámico (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, Zirconia, Zeolita o Acero inoxidable poroso) para proporcionar una alta resistencia mecánica^{7,97,101}. La porosidad en las membranas inorgánicas porosas hace que su uso sea ideal para procesos de separación por microfiltración y ultrafiltración (figura 8); ya que los tamaños de poro que consiguen las membranas porosas son menores a 2 nm (microporos), mayores a 2 nm pero menores a 50 nm (mesoporos) y mayores a 50 nm (macroporos)^{97,98}.

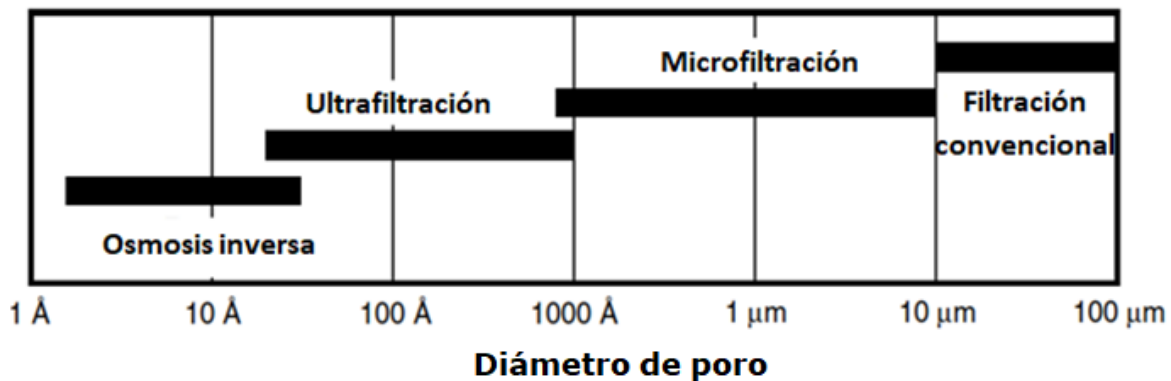


Figura 8. Procesos de separación con el uso de membranas en función del tamaño de poro.

Por otra parte, una estructura de composición integral y homogénea a través del espesor de las membranas inorgánicas hace que defina la simetría o isotropía que llegan a adquirir; sin embargo, cuando capas superficiales extremadamente delgadas son soportadas sobre una estructura de composición diferente gruesa y porosa el grado de estructura se vuelve completamente asimétrica^{97,115}. Si bien las estructuras simétricas o asimétricas que presentan las membranas inorgánicas no solo se encuentran acompañadas de poros rectos, puesto que la interconectividad con caminos tortuosos también puede llegar a presentarse¹¹⁵. La figura 9 muestra de manera representativa la forma isotrópica (simétrica) y asimétrica que logran obtener las membranas inorgánicas de poro recto y las membranas inorgánicas tortuosas.

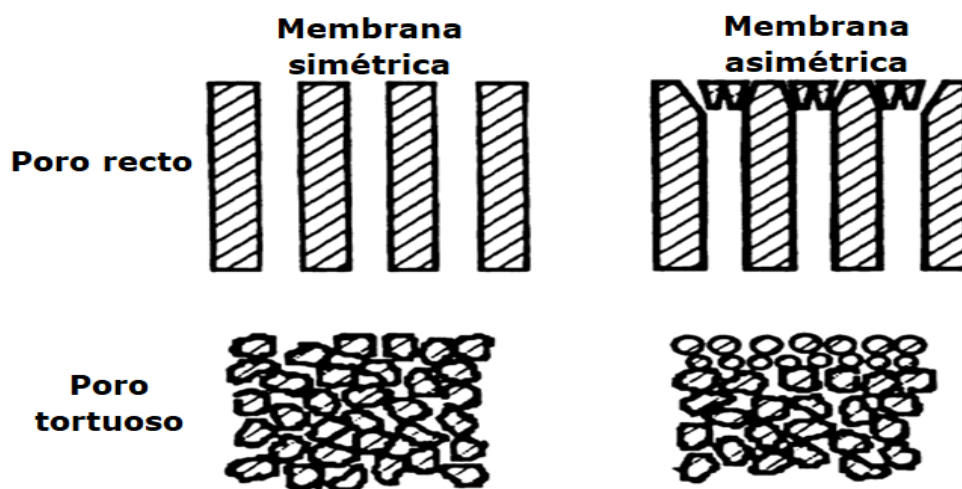


Figura 9. Forma isotrópica y asimétrica que logran obtener las membranas inorgánicas de poro recto y tortuoso.

Aunado a lo anterior para llevar a cabo el proceso de separación por microfiltración y ultrafiltración con el uso de las membranas inorgánicas tipo porosas la ley de flujos convectivos (Poiseuille) o la teoría de los poros son empleadas^{98,117}. Lo anterior debido a que el flujo a través de las membranas es aportado principalmente por dos componentes que son la convección asociada con el arrastre molecular por el solvente y la difusión originada por un gradiente de concentración^{117,118}. Para el caso en donde las membranas inorgánicas porosas en especial las tipo cerámico o metálicas son empleadas

en procesos de separación de gases, el comportamiento de permeación se encuentra gobernado por una difusión configuracional (figura 10); es decir mecanismos de difusión a través de la superficie, por multicapa, condensación capilar, tamiz molecular o por Knudsen pueden presentarse y lo anterior depende en gran medida del tamaño de poro, la distribución del tamaño de poro de las membranas, la presión en el sistema, la naturaleza de las membranas y las moléculas a permear^{98,101,119,120}.

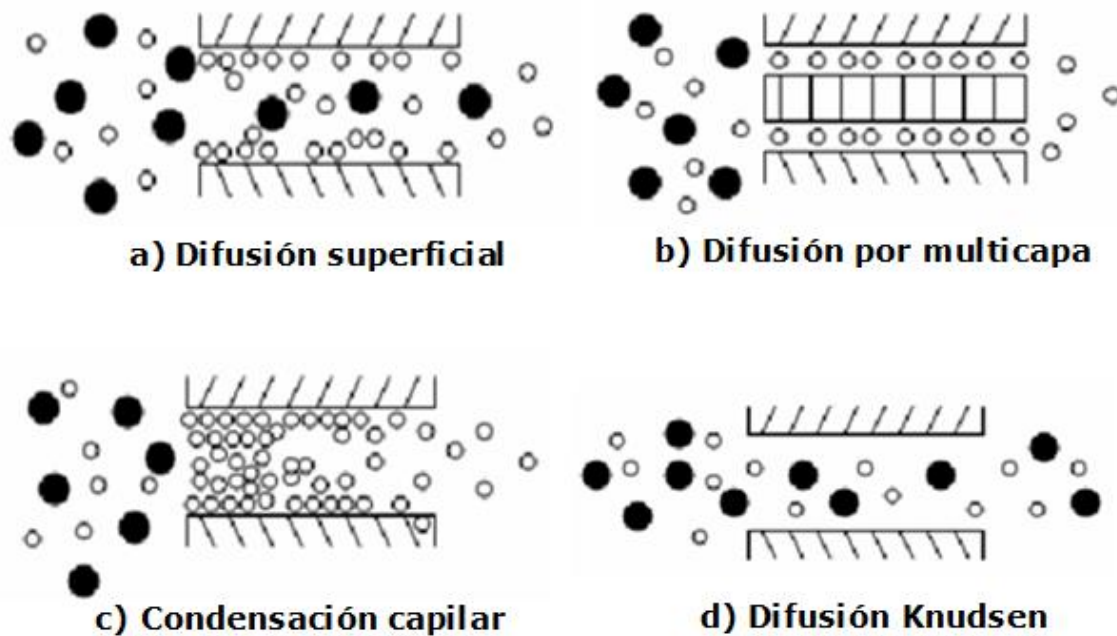


Figura 10. Mecanismos de difusión empleados en la separación de gases con el uso de membranas inorgánicas porosas: a) Difusión superficial, b) Difusión por multicapa, c) Condensación capilar, d) Difusión Knudsen.

Debido a la baja eficiencia de separación que presentan las membranas orgánicas densas en los procesos de separación de gases, diversos materiales inorgánicos a base de metales, óxidos sólidos (comúnmente electrolitos) y una mezcla de óxidos sólidos y metales (mezcla de diferentes materiales cerámicos con propiedades de conducción mixta iónica-electrónica) han sido estudiados con el propósito de mejorar las capacidades de separación mediante la fabricación y el uso de membranas inorgánicas densas^{97,115}. Particularmente el desarrollo de membranas inorgánicas densas metálicas han sido de los primeros estudios realizados en los procesos de separación de gases en

especial hidrógeno; donde la separación del gas a través de las membranas es gobernada por una difusión que depende de la diferencia entre la permeabilidad de varios gases, la cual es descrita a través de la ley de Fick (ecuación 4)^{97,120,121}.

$$J = \frac{D(C_o - C_l)}{l} \quad (\text{Ec.4})$$

Dónde:

J= Velocidad de flujo a través de la membrana.

D= Coeficiente de difusión.

co y cl= concentraciones de la membrana en el lado alimentado y el lado permeado.

l= Espesor de la membrana.

Sin embargo, el estudio por la separación y captura de gases ha ampliado el desarrollo de membranas con potencial aplicación para la separación de gases de efecto invernadero poniendo énfasis en el dióxido de carbono. Los siguientes puntos del presente capítulo abarcarán los materiales empleados en la fabricación de membranas inorgánicas densas con potencial aplicación en la separación y captura de CO₂.

1.2.4.3 Membranas densas Metal-carbonato.

El estudio de materiales inorgánicos con el propósito de desarrollar membranas densas para la separación y captura de dióxido de carbono en condiciones industriales, ha hecho que se adapten nuevos conceptos; tal es el caso de las membranas metálicas constituidas por una fase conductora de iones carbonato y una fase conductora de electrones¹⁷. La fabricación de membranas metálicas densas principalmente consiste en infiltrar soportes sólidos metálicos de alta conductividad electrónica (por lo general acero inoxidable) con carbonatos fundidos que tienen la capacidad de transportar iones de carbonato a temperaturas superiores de su punto de fusión. Gradientes químicos con concentraciones de oxígeno son aplicados en los sistemas de membranas con

la finalidad de ayudar a que el oxígeno se ionice para formar iones carbonatos (CO_3^{2-}) en la superficie de las membranas mediante una combinación con el CO_2 proveniente de los gases de combustión y con los electrones provenientes del soporte metálico creando del mismo modo una fuerza motriz que impulsa el transporte de los iones carbonato cruzando la fase de carbonatos fundidos de la membrana para posteriormente dar origen a la liberación de CO_2 y O_2 en el sitio permeado de la membrana y por ultimo dar lugar a una reacción inversa recombinando los electrones al soporte metálico^{17,18}. En la figura 11 se representa de manera esquemática el mecanismo de transporte de dióxido de carbono y oxígeno en una membrana metálica densa mientras que la ecuación 5 muestra la reacción en superficie que es llevada a cabo cuando el CO_2 y O_2 interaccionan para formar iones CO_3^{2-} y ser transportados por las membranas metálicas densas.

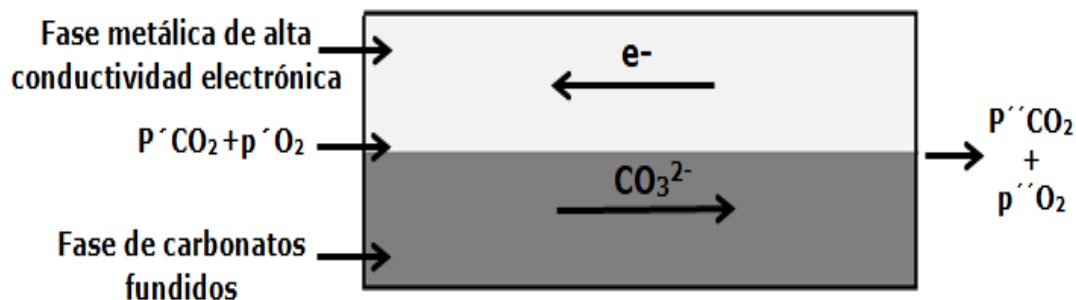
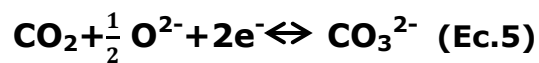


Figura 11. Mecanismo de transporte de CO_2 y O_2 a través de una membrana metálica densa.



Por otra parte las primeras investigaciones con el uso de los materiales anteriormente mencionados, han demostrado que se puede separar dióxido de carbono de manera selectiva proveniente de los gases de combustión (en especial nitrógeno) en intervalos de temperaturas de 400 a 650°C, alcanzado permeaciones de dióxido de carbono en presencia de oxígeno de entre $2.5 \times 10^{-8} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ a $4 \times 10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ con factores de separación de CO_2/N_2 de $16^{17,18}$. No obstante también se ha confirmado que los citados materiales

presentan problemas de estabilidad térmica y química que se ven reflejados en la conductividad electrónica de los soportes disminuyendo drásticamente las permeaciones de CO_2 ^{17,18}.

1.2.4.4 Membranas densas Cerámico-carbonato con el uso de óxidos sólidos.

Diferentes óxidos sólidos con excelentes propiedades de conducción de iones O^{2-} y conducción de electrones han sido de gran interés para el desarrollo de membranas cerámicas densas en la separación y captura de CO_2 ; materiales con redes cristalinas tipo fluorita y perovskita del tipo ABO_3 representados por la figura 12 son algunos ejemplos de conductores iónicos y de electrones ya que el arreglo que llegan a adquirir sus estructuras cuentan con altas deficiencias de aniones (vacancias), reemplazos totales o parciales de sus cationes, acomodamientos simultáneos de cationes de diferente valencia y la presencia de la no estequiometría haciendo que dadas características promuevan en las membranas densas actuar como un circuito interno sin necesidad de emplear electrodos o circuitos externos cuando se encuentran bajo un gradiente de potencial químico de oxígeno donde los aniones de oxígeno son transportados del lado de mayor potencial al lado de menor potencial, manteniendo la neutralidad de carga en el sistema mediante un flujo compensador de electrones, mostrando lo anterior de manera esquemática por la figura 13¹²²⁻¹²⁴.

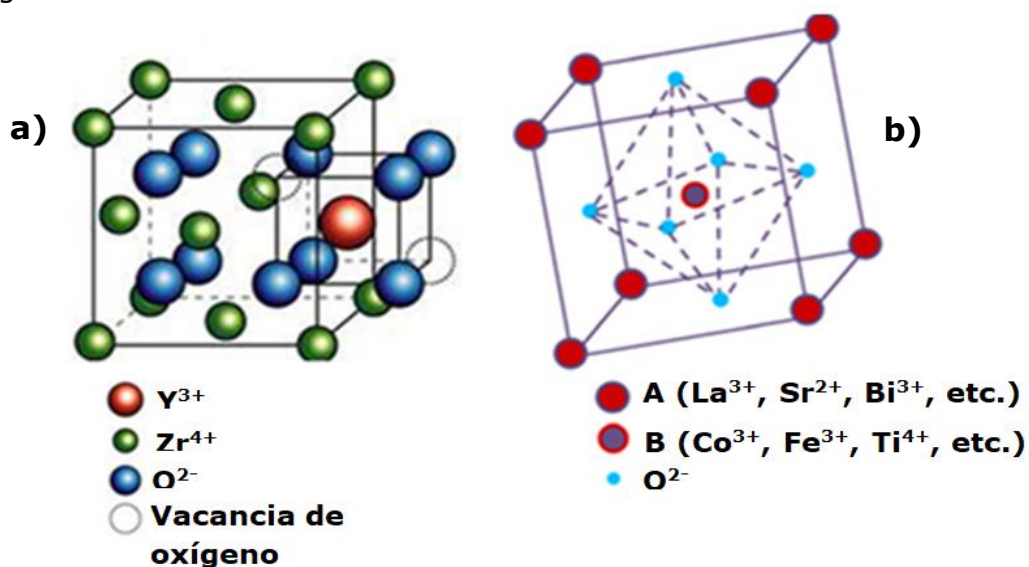


Figura 12. a) Estructuras cristalina tipo fluorita; b) celda unitaria de perovskita tipo ABO_3 .

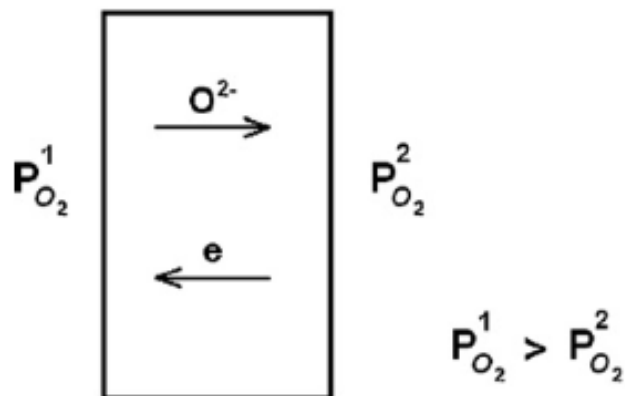


Figura 13. Membrana densa bajo un gradiente de potencial químico de oxígeno.

En base a los conceptos anteriormente descritos de los materiales tipo fluorita y perovskita que tienen la capacidad de promover el transporte de oxígeno a través de sus estructuras cristalinas, el estudio de sistemas tales como $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, Zirconia estabilizada con 8% mol de Ytria (Y2S3), $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{1.9}$, y entre otros han sido realizados para la fabricación de membranas densas bifásicas tipo cerámico-carbonato para la separación selectiva de dióxido de carbono a temperaturas de entre 650 a 900°C^{19,20,125-128}. Mezclas de carbonatos con bajo punto de fusión (397°C) que presentan alta conductividad iónica a altas temperaturas ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$) han sido empleados como fase transportadora iones carbonato en la fabricación de membranas densas de doble fase¹⁷. La tabla 1 presenta las características generales y los valores de permeación de dióxido de carbono de los diferentes sistemas de membranas anteriormente mencionados.

Tabla 1. Comparación de valores de permeación de dióxido de carbono de diferentes sistemas de membranas densas tipo cerámico-carbonato.

| Sistema | Estructura | Forma y espesor de la membrana | Permeación de CO ₂ (molm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) | Referencia y año |
|---|---------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|
| La _{0.85} Ce _{0.1} Ga _{0.3} Fe _{0.65} Al _{0.05} O _{3-δ} | Perovskita | Disco (750 μm) | 0.6x10 ⁻⁸ a 900°C | ²⁰ (2014) |
| La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | Perovskita | Disco (0.35 a 1.5 mm) | 4.77x10 ⁻⁸ a 900°C | ^{19,125} (2010) |
| Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O _{3-δ} | Fluorita | Disco (50 μm) | 1.1x10 ⁻⁸ a 650°C | ²² (2012) |
| Zirconia estabilizada con 8% mol de Ytria (YZS) | Fluorita | Delgada (10 μm) | 3.9x10 ⁻⁸ a 650°C | ¹²⁷ (2013) |
| Ce _{0.8} Sm _{0.19} Cu _{0.01} O _{1.9} | Fluorita | Disco (1.5 mm) | 5x10 ⁻⁷ a 900°C | ¹²⁸ (2017) |
| Gd _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95} | Fluorita | Tubular (0.58mm) | 5.8x10 ⁻⁸ a 700 | ¹²⁹ (2017) |
| Ce _{0.85} Sm _{0.15} O ₂ -Sm _{0.6} | Fluorita-Perovskita | Disco (1.3mm) | 1.5x10 ⁻⁷ a 900°C | ¹³⁰ (2018) |

El mecanismo de transporte de dióxido de carbono a través de una membrana densa de doble fase cerámico-carbonato principalmente implica que cuando un gradiente de potencial químico de CO₂ es aplicado en la superficie de la membrana, los aniones de oxígeno pertenecientes a la red cristalina de la fase cerámica reaccionen con el CO₂ para formar iones carbonato (CO₃²⁻) que son transportados del lado de mayor potencial al lado de menor potencial a través de una fase de carbonatos fundidos originando una superficie de CO₂ permeado en la membrana dando lugar a una reacción de superficie reversible al liberar el ion carbonato un anión de oxígeno hacia la fase cerámica que es transportado a través de vacancias. La permeación de dióxido de carbono es impulsada por un gradiente de presión parcial en los lados opuestos de la membrana que funciona como la fuerza motriz para la difusión de las especies durante el proceso de separación^{22,131,132}. La figura 14 representa el mecanismo

de transporte de dióxido de carbono a través de una membrana densa bifásica cerámico-carbonato.

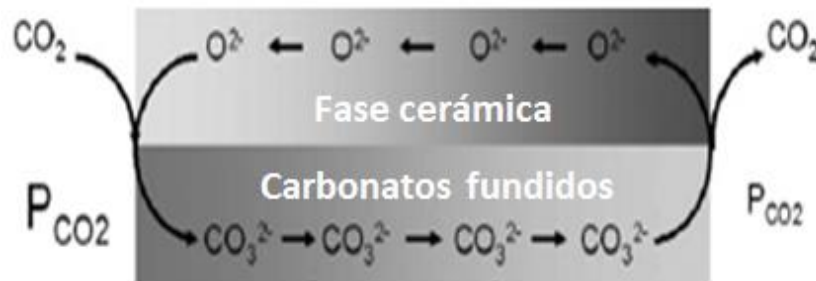
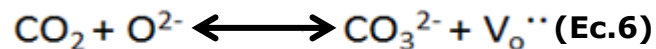


Figura 14. Mecanismo de transporte de CO_2 a través de una membrana densa cerámico-carbonato.

En el mecanismo de transporte de especies de una membrana bifásica se propone un modelo teórico para describir la permeación a través de membranas bifásicas compuestas por una fase cerámica (conductor electrónico-iónico) y una fase de carbonatos fundidos. La ecuación 6 representa reacción de superficie reversible cuando el CO_2 es permeado a través de la membrana de doble fase empleando la notación Kröger- Vink¹³³⁻¹³⁵.



Los estudios de permeación de dióxido de carbono con el uso de membranas cerámico-carbonato han demostrado ser prometedores para la separación selectiva a altas temperaturas (600°C a 900°C). Sin embargo algunos problemas tales como la deficiencia cinética de intercambio de oxígeno en la superficie de las membranas, la ineficiente microestructura que conlleva a contener fases poco interconectadas e intraconectadas y la inestabilidad química en atmosferas ricas en CO_2 han afectado sus propiedades de permeación¹³⁶⁻¹⁴⁰.

Recientemente, se ha estudiado el uso de materiales cerámicos bifásicos (compósitos) que comprenden de un conductor iónico y un conductor mixto para la fabricación de membranas densas con aplicación en procesos de separación de oxígeno que han reportado buenas propiedades de permeación y estabilidad química en atmósferas ricas en CO_2 ^{14,134,141-145}. En la configuración de estos materiales, la fase de conducción iónica es empleada para el transporte de iones de oxígeno mientras que la fase de conducción mixta se emplea para el transporte de iones oxígeno y electrones en lugar de solo electrones como comúnmente lo hace una fase de metal noble o una cerámica electrónica pura. La difusión iónica que presentan los materiales compósito no se ve afectada por la presencia de la conducción mixta; esto dado a que la fracción de volumen del conductor iónico permanece con igual magnitud debido a la alta conductividad iónica que presenta la fase de conducción mixta^{137,146}. Por tanto, los principios que abarcan los materiales de doble fase hacen que la obtención de membranas cerámicas tipo cerámico-carbonato para la separación selectiva de CO_2 muestre mejoras en las propiedades de permeabilidad y de estabilidad química en CO_2 . La Figura 15 representa de manera esquemática una doble fase que comprende de un conductor iónico y un conductor mixto.

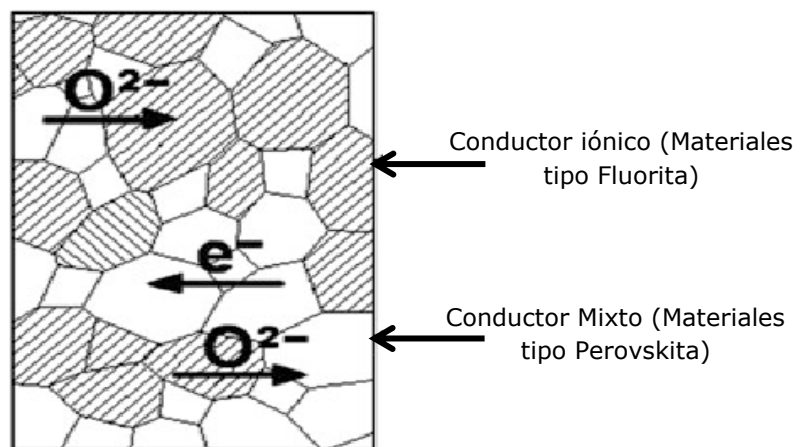


Figura 15. Material cerámico conductor iónico- conductor mixto.

Un ejemplo de materiales cerámicos bifásicos con potencial aplicación para la fabricación de membranas bifásicas tipo cerámico-carbonato es el sistema compuesto CP-PSFC ($Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$), el cual al separar oxígeno en atmosferas de CO_2 , muestra tolerancia química con el CO_2 ³¹. Aunado a esto la fase sólida en un sistema de membranas bifásicas tipo cerámico-carbonato permitirá difundir iones de CO_2 , O_2 y CO_2-O_2 de un lado a otro a través de vacancias o de sitios intersticiales bajo la fuerza motriz de un gradiente de potencial químico de CO_2 y/o O_2 y el mecanismo de especies de electrones libres y huecos en la estructura se transportarán de manera cíclica en el material, fungiendo como una batería, debido a la presencia oxígeno en el sitio de alimentación de la membrana^{122,132,146}. La figura 16 representa esquemáticamente una membrana bifásica densa cerámico-carbonato conformada por una fase mixta, presentando los mecanismos de compensación expresados por las ecuaciones 7,8,9 y 10 usando la notación Kröger-Vink.

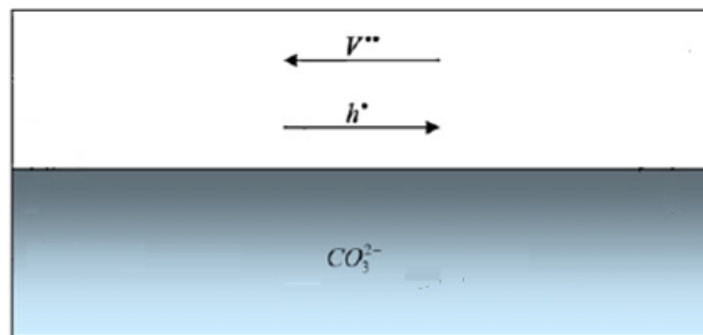
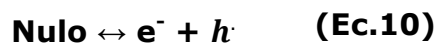
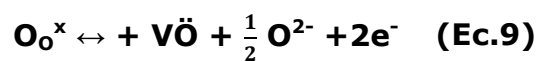
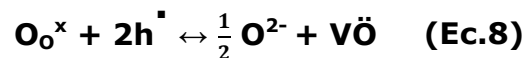
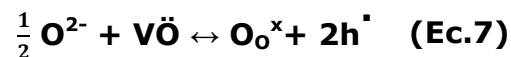


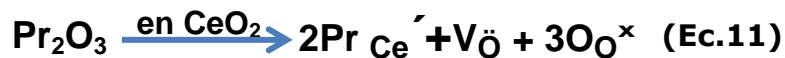
Figura 16. Membrana bifásica cerámico-carbonato compuesto por un óxido cerámico de conducción iónica-electrónica.



Donde $V\ddot{O}$, h^\cdot y O_o^x son vacancias de oxígeno, pares electrón-hueco y O^{2-} iones de oxígeno de la red. El termino $Nulo \longleftrightarrow e^- + h^\cdot$, se refiere a la recombinación de electrones-huecos para mantener la electroneutralidad de la fase cerámica.

Para promover las propiedades de conductividad iónica en el sistema CP-PSFC, se emplea la ecuación 11 que muestra el mecanismo de compensación que se lleva a cabo en el material cerámico bifásico, causando principalmente la conductividad iónica la fase CP. Por otra parte para impulsar la conductividad mixta de la fase PSFC en el material bifásico, se asumen los mecanismos de compensación representados por las ecuaciones 12 a y 12 b. Las ecuaciones anteriormente descritas son originadas por la sustitución entre cationes que se llevan a cabo en la estructura cristalina de fase CP y PSFC y que es representada por la figura 17 y 18.

Conductividad iónica fase CP.



En donde los valores de radios iónicos equivalen:

O^{2-} : 0.140 nm

Ce^{4+} : 0.087 nm

Pr^{3+} : 0.1013 nm

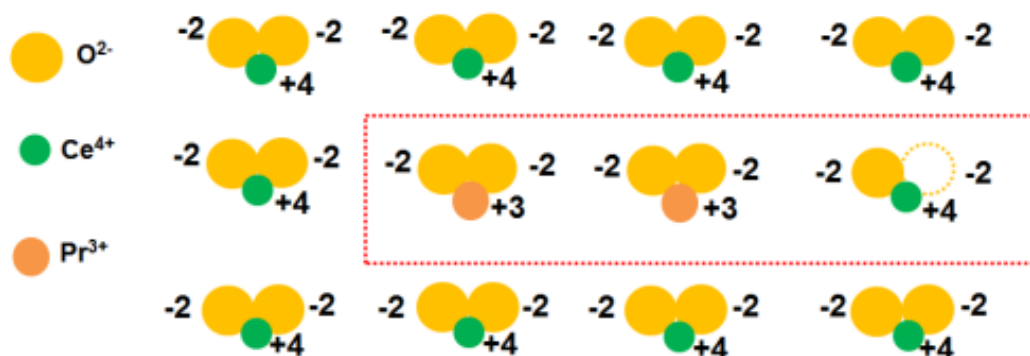


Figura 17. Química de defectos en la estructura de la fase conductora iónica (fase CP).

Conductividad mixta fase PSFC.

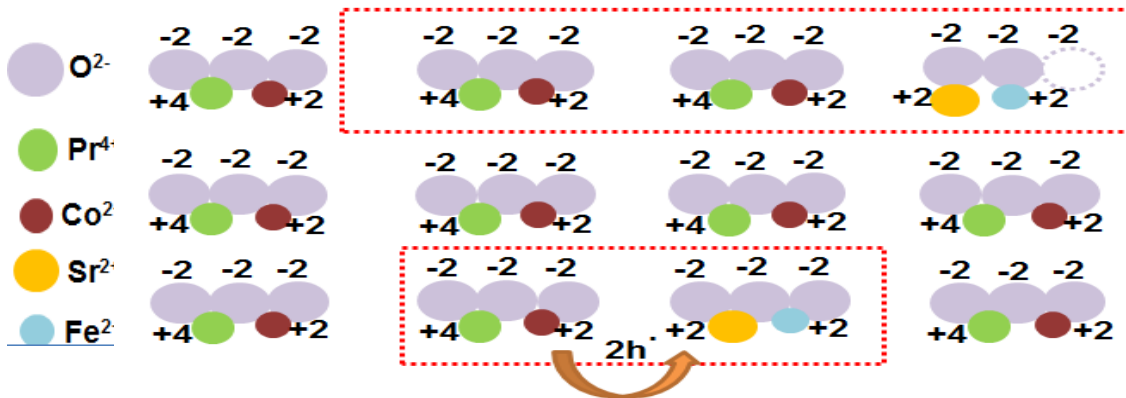
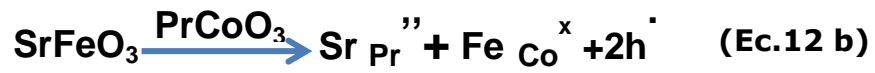
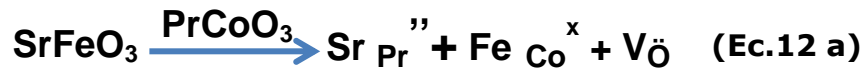


Figura 18. Química de defectos en la estructura de la fase conductora mixta (fase PSFC).

2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de polvos cerámicos conductores electro-iónicos.

Diversos estudios enfocados en la preparación de materiales iónicos y electro-iónicos, han reportado que las propiedades funcionales de este tipo de óxidos en especial de los óxidos de perovskita se encuentran directamente influenciadas por el método de preparación¹⁴⁷. El método de síntesis por combustión o también conocido como CITRATO-EDTA ha surgido como uno de los métodos más ampliamente utilizados para la síntesis de materiales iónicos y electro-iónicos ya que dicho método puede asegurar que las estructuras de los materiales se mantengan inalteradas con variaciones en su composición además de permitir la producción de polvos homogéneos incorporando cationes dopantes en la red durante una etapa de combustión facilitando el intercambio de oxígeno en el material cerámico^{134,147,148}. En este proceso al mezclar en solución iones metálicos alcalinotérreos con ácido cítrico se promueve la formación de complejos estables con grupos carboxilos; sin embargo, la presencia de iones metálicos de transición forma complejos menos estables con los grupos carboxílicos del ácido cítrico. Por otro lado al incorporar EDTA a la mezcla conlleva la formación de complejos estables con cationes alcalinotérreos, complejos muy estables con iones metálicos de transición y complejos ultra estables con iones metálicos de estado de valencia +3 y +4^{147,149}. El control del pH de la solución precursora es un factor importante para controlar la morfología de los polvos, las características de densificación y asegurar estructuras cristalinas de los materiales^{150,151}. Dado las ventajas que ofrece el método de síntesis químico CITRATO-EDTA para la producción de materiales cerámicos de alta pureza, en el presente trabajo se utilizó el método anteriormente descrito para preparar los polvos cerámicos con fórmula química $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$.

2.1.1 Síntesis de polvos Fluorita-Perovskita $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ con relaciones en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60.

La producción de los polvos con diferentes relaciones en por ciento peso de sus constituyentes (fluorita-perovskita) consistió principalmente en preparar diferentes soluciones acuosas con cantidades estequiometrias de precursores a base de nitratos metálicos correspondientes de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ anhidro, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de la marca MEYER. Posteriormente se procedió con la adición de ácido cítrico monohidratado y ácido etilen-diamino-tetra-acético (EDTA) adquiridos de la empresa Sigma-Aldrich; para cada solución de nitratos se preservó una relación de cationes-EDTA-ácido cítrico de 1:1:1.5, disolviendo previamente el EDTA con una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH 28%-30% marca J. T. Baker). Las soluciones obtenidas fueron ajustadas a un pH de 9 empleando hidróxido de amonio para proseguir con un calentamiento de parrilla a $80^\circ C$ bajo agitación constante hasta eliminar agua y obtener un gel viscoso en cada composición. El gel obtenido de cada composición se llevó a una precalcinaación a $180^\circ C$ sobre la parrilla para finalmente obtener residuos sólidos de color café que posteriormente fueron calcinados a $600^\circ C$ durante 10 horas en una mufla marca Felisa modelo FE-340 con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de $10^\circ C$ por minuto. En el diagrama de bloques de la figura 19 se muestra el procedimiento de fabricación de los polvos CP-PSFC de diferente composición a través del método CITRATO-EDTA.

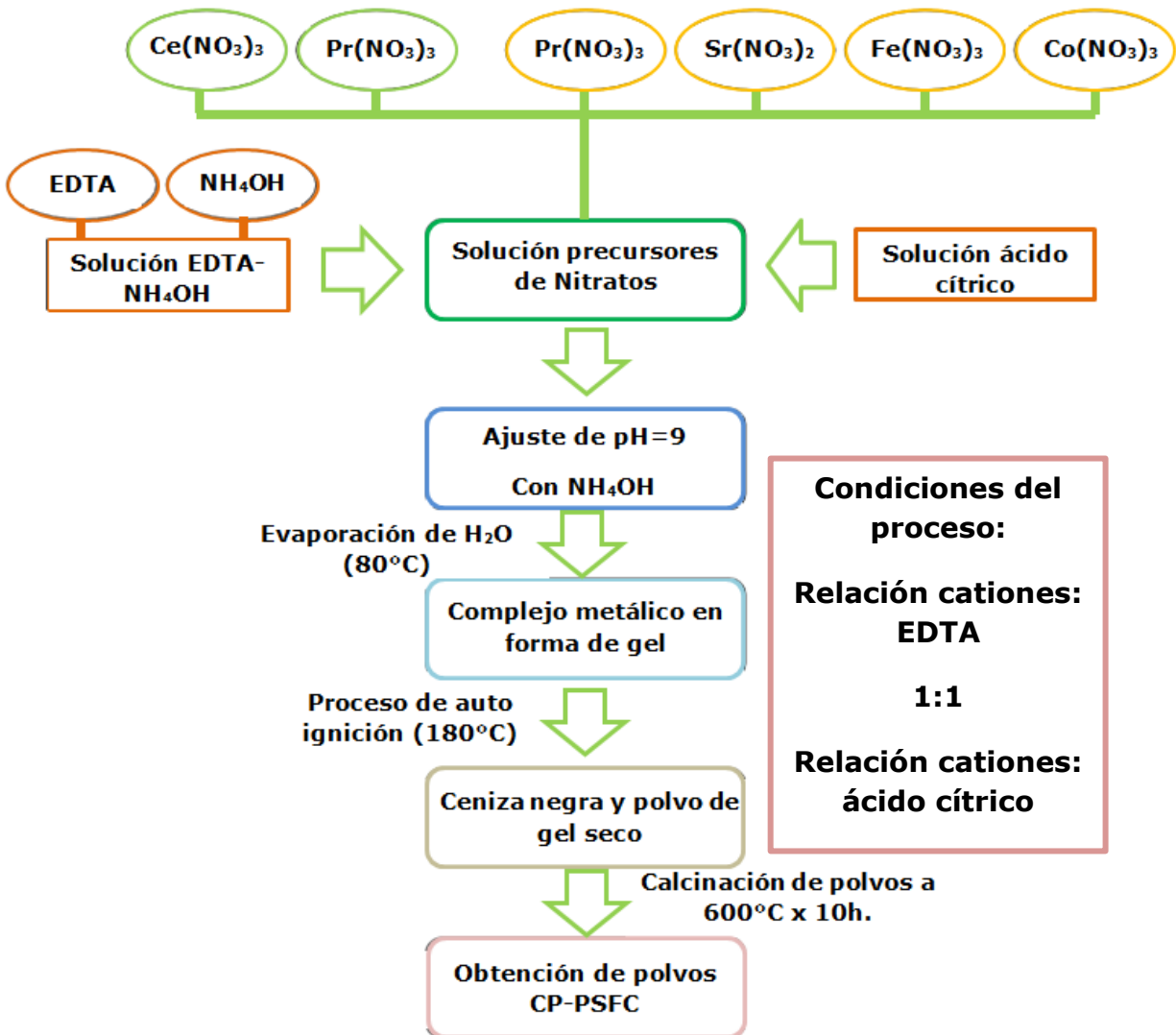


Figura 19. Diagrama de bloques de la síntesis CITRATO-EDTA para la preparación de los polvos cerámicos electro-iónicos CP-PSFC, con relaciones en peso de 60:40%, 50:50% y 40:60%.

Por otra parte, los polvos cerámicos de diferente composición obtenidos por el método de síntesis química CITRATO-EDTA fueron sometidos a pruebas de estabilidad térmica bajo un barrido de temperaturas de calcinación de 300, 600, 900, 1000, 1100 y 1200°C en mufla (Felisa) durante 10 horas usando una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10°C/minuto. Los productos calcinados fueron analizados por medio de la técnica de difracción de rayos X, empleando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 Focus con una fuente de radiación de Cu K α , utilizando intervalos de barrido en 2θ de 10°-80° con una velocidad de desplazamiento de 2° min⁻¹ e incrementos de 0.02°. Finalmente, para el análisis de identificación de fases se ocupó el programa EVA, mostrando la discusión de los resultados en el capítulo 3.

2.2 Elaboración de soportes cerámicos.

De manera inicial en la fabricación de un soporte cerámico poroso para garantizar la posterior incorporación de carbonatos fundidos, se adicionó formador de poro (grafito marca National Trade grado SP-1-C) con relación en por ciento volumen de 15. Lo anterior con finalidad de garantizar soportes cerámicos con porosidad abierta interconectada. Para integrar el formador de poro, los polvos cerámicos de diferente composición y el grafito fueron homogenizados en húmedo en un molino de bolas marca PASCALL modelo L9FS por un tiempo de 15 horas. Como recipiente de molienda se utilizó un contenedor de teflón o jarra de molienda con una capacidad de 83.12 mL. Durante la preparación, se usó un llenado del 45% de la capacidad, utilizando una relación de molienda de 15, esto es, 15 gr del medio de molienda por 1 gr de polvo (cerámico-grafito) conservando las relaciones en por ciento volumen del formador de poro. Para las moliendas se emplearon 33.24 mL de alcohol etílico absoluto (99.5% marca J.T. Baker) como dispersante orgánico y balines de alúmina con un diámetro de 9.5mm como medio de molienda. Posterior a cada molienda, las suspensiones obtenidas fueron introducidas en una estufa de laboratorio a 100°C por 8 horas para eliminar el dispersante orgánico y obtener polvos cerámicos con formador de poro integrado. Con el uso de un mortero y un pistilo se homogenizaron 3 gramos de polvo cerámico de

diferente composición con 0.1 mL de agente aglutinante (solución de alcohol polivinílico PVA al 5%) por un lapso de 4 minutos. Se procedió a colocar los polvos dentro de un dado de acero inoxidable para prensado de 30 mm de diámetro cubriendo las paredes y la superficie del dado con aceite vegetal (marca 123) para facilitar la extracción de los materiales y se utilizó una prensa hidráulica uniaxial marca TRUPER para ejercer una presión de 3 toneladas durante 3 minutos. Los soportes porosos con configuración de disco obtenidos fueron sinterizados en aire durante 15 horas a una temperatura 1050°C en un horno de alta temperatura marca Nabertherm modelo N 100 E. Se empleó para todos los casos una rampa de calentamiento de 1°C/min a 600°C, continuando con 2°C/min a 1050°C y enfriando con una rampa de 2°C/min hasta 40°C. Los soportes parcialmente sinterizados fueron rebajados con lija de papel de carburo de silicio de número 600 marca FANDELI y limpiados en un baño ultrasónico con acetona obteniendo materiales con aproximadamente un diámetro de 22.8mm y un espesor de 1mm (la figura 20 muestra a través de un diagrama de bloques las etapas de fabricación de soportes cerámicos CP-PSFC con composición en porcentaje peso de 60:40,50:50,40:60). Para determinar las temperaturas de sinterización de los soportes de diferente composición, se realizó un análisis dilatométrico dinámico en una atmósfera de aire en un intervalo de temperatura de 30°C a 1300°C con una rampa de calentamiento y de enfriamiento de 10 °C/min mediante el uso de un equipo TMA marca Setaram modelo SET-Sys-evolution.

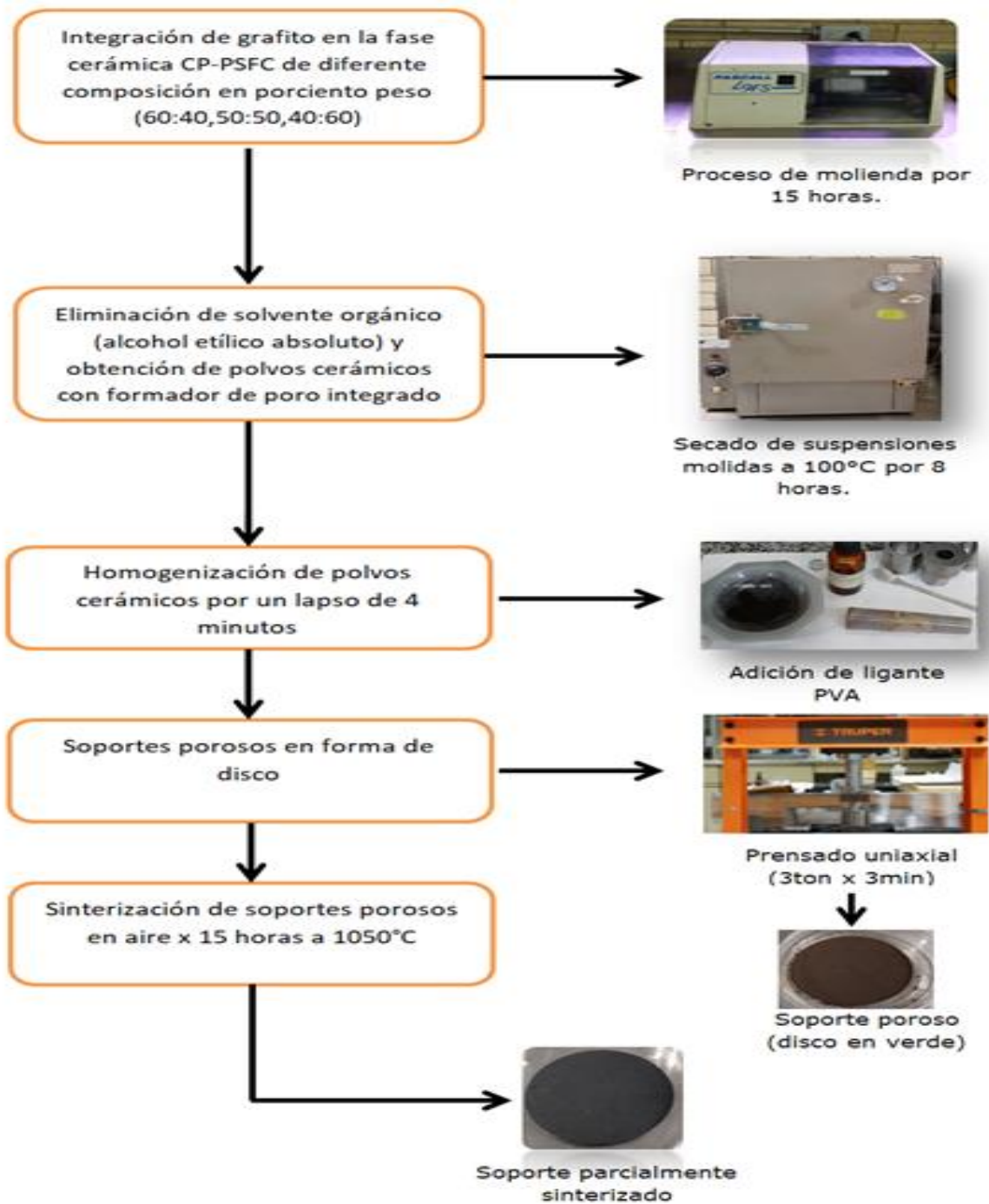


Figura 20. Diagrama de bloques de las etapas de fabricación de soportes cerámicos CP-PSFC con composición en porcentaje peso de 60:40,50:50 y 40:60.

2.3 Caracterización microestructural de los soportes cerámicos CP-PSFC.

Está bien documentado que la morfología que llegan a adquirir las membranas cerámicas es un factor clave para presentar excelentes propiedades de separación¹⁰¹; por tal motivo el adquirir información sobre la porosidad de los soportes, la distribución del tamaño y la forma de los poros, así como la hermeticidad a los gases es de suma importancia para fabricar membranas cerámicas con altos rendimientos de separación^{101,152}. A continuación, se describen las técnicas que fueron empleadas para la caracterización microestructural de los soportes cerámicos CP-PSFC.

2.3.1 Cálculo de porosidad de los soportes cerámicos.

Pruebas no destructivas como es el caso de la técnica por inmersión en líquidos o bien el método de impregnación por agua han sido reportados para su uso en la cuantificación de volumen de poro abierto; no obstante estudios enfocados en mediciones de porosidad han demostrado que los poros que presentan los materiales cerámicos se encuentran directamente relacionados con la estructura del material promoviendo de esta manera diferentes grados de depresión en la superficie que pueden ser o no ser incluidos en las mediciones¹⁵². En la figura 21a y 21b se representa de manera esquemática una superficie con poros y huecos poco profundos incluidos y excluidos en los cálculos de porosidad aparente de un cuerpo cerámico.



Figura 21. a) Todos los poros incluidos y huecos poco profundos son incluidos en la medición; b) huecos poco profundos a lo largo de la superficie son excluidos de la medición.

La porosidad abierta (porosidad aparente) de los soportes cerámicos de diferente relación en porcentaje peso con 15% formador de poro (grafito) fue calculada por la técnica de impregnación de agua de acuerdo a la norma ASTM C-830 y ASTM C-20 empleando un arreglo experimental bajo vacío que fue realizado con apego a las normas anteriormente citadas y esquematizado por la figura 22^{153,154}. Para realizar las mediciones, se eliminó la humedad de los soportes al introducirlos en una estufa de secado por un lapso de 8 horas a una temperatura de 100°C, posteriormente se procedió a medir el peso de la muestra seca de cada material para después introducirlos de manera separada a una cámara de vacío (recipiente de acero inoxidable que fue adaptado para poder aplicar vacío) y el cual se llenó con 100mL de agua desionizada, se le aplicó un vacío de 0.06MPa durante 5 minutos con el uso de una bomba de vacío marca HERGOM modelo 7A-23D con capacidad de regular presiones de 0.02 a -0.1 Mega Pascales. Posteriormente se liberó el vacío en la cámara y se extrajeron los soportes para obtener el peso de la muestra inmersa. Finalmente se registró el peso de la muestra saturada en cada soporte eliminando el exceso de agua de sus superficies con el uso de paños de limpieza especializados marca KIMTECH SCIENCE. La porosidad aparente de los materiales fue calculada al sustituir los valores registrados de la experimentación en la ecuación 13 basada en el Principio de Arquímedes^{152,154}.

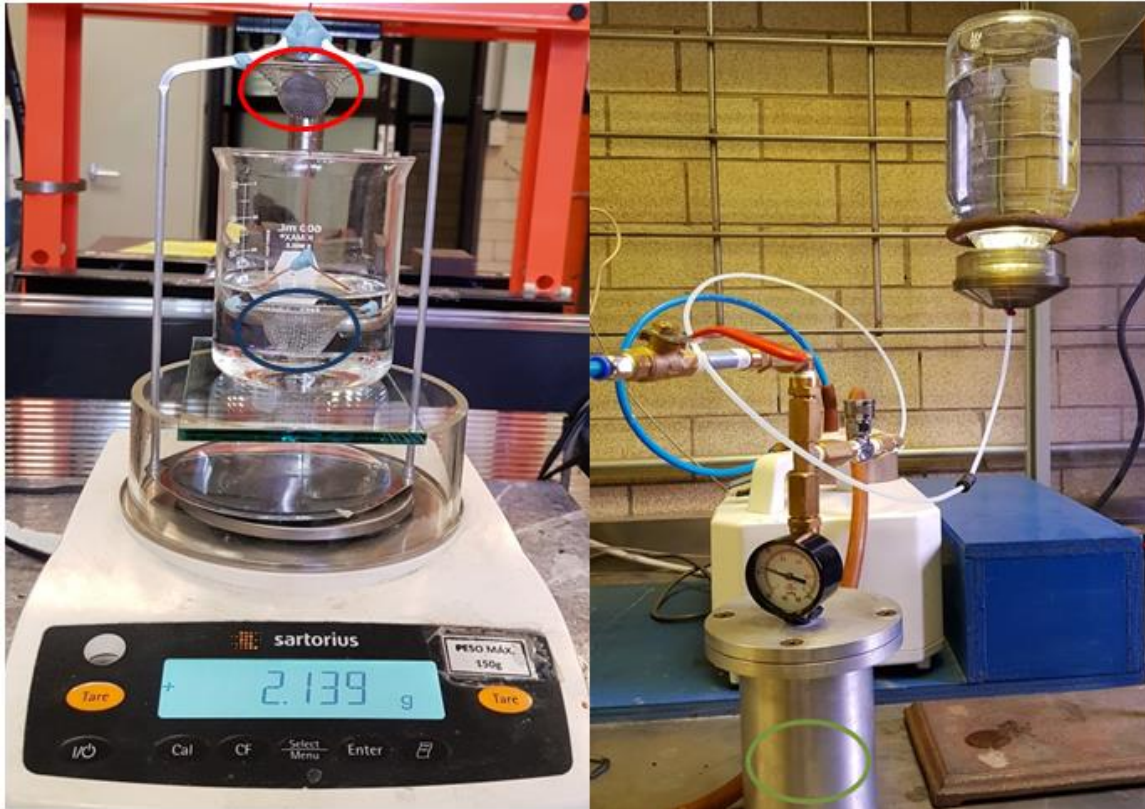


Figura 22. Arreglo experimental para medición de porosidad aparente por la técnica de impregnación de agua.

$$\varepsilon(\%) = \frac{W - D}{W - S} \times 100 \quad (\text{Ec.13})$$

En donde:

ε =porosidad

W= Peso de la muestra saturada

D= Peso de la muestra seca

S= Peso de la muestra inmersa

En la figura 22 se indica mediante el círculo de color rojo la región donde se llevó acabo el registro de la muestra seca y la muestra saturada, el círculo de color azul muestra la región donde se llevó acabo el peso de la muestra inmersa y el círculo de color verde señala la región en la cual la muestra estuvo en vacío e inmersa con 100mL de agua desionizada.

2.3.2 Determinación del tamaño de poro de los soportes cerámicos.

Para obtener información acerca del tamaño de poro de los soportes cerámicos, se usó la técnica reportada por permeación de Helio a temperatura ambiente^{101,155,156}. En este método, un flujo de gas controlado por diferentes presiones de operación es transportado a través de los poros de los materiales adquiriendo datos de tamaño de poro promedio y porosidad superficial efectiva cuando es conseguido un estado estacionario en cada presión de trabajo^{155,156}. La permeación total a través de los soportes cerámicos es expresada algebraicamente en términos de flujo de Poiseuille y Knudsen, representando lo anterior por la ecuación 14^{101,156}.

$$F = \alpha + \beta P_{ave} \quad (\text{Ec.14})$$

En donde:

F= Permeación total del gas a través de los soportes.

P_{ave}= Presión promedio del gas a través de los soportes.

α y β = Coeficientes atribuidos al flujo Knudsen y flujo viscoso.

Para determinar la correlación de los coeficientes α y β , experimentalmente son graficados la presión promedio a través de los soportes contra la permeación total del gas obteniendo de la intersección y la pendiente las ecuaciones 15 y 16.

$$\alpha = 1.06 \frac{\varepsilon}{\tau L} \frac{r_p}{\sqrt{RTM_w}} \quad (\text{Ec.15})$$

$$\beta = 0.125 \frac{\varepsilon}{\tau L} \frac{r_p^2}{\mu RT} \quad (\text{Ec.16})$$

Dónde:

L= Espesor de los soportes expresado en metros (m).

R= Constante universal de los gases ideales indicada como ($J K^{-1}mol^{-1}$)

T= Temperatura del medio descrita en grados Kelvin (K)

μ = Viscosidad del gas permeado dado en ($kgm^{-1}s^{-1}$)

M_w = Peso molecular del gas permeado en ($kg mol^{-1}$)

Sin embargo, como se observa en la ecuación 15 y 16 las simbologías correspondientes a r_p , ϵ , τ y ϵ/τ definen al radio de poro promedio de los materiales, la porosidad, el factor de tortuosidad y la relación que existe de ϵ/τ de los poros. Por lo que las ecuaciones 17 y 18 expresan algebraicamente el cálculo de diámetro de poro promedio, así como la relación ϵ/τ de los poros existentes en los materiales cerámicos.

$$d_p = 2(8.47 * \mu \left(\frac{RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}) \frac{\beta}{\alpha} \quad (\text{Ec.17})$$

$$\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_{\text{pore}} = \frac{\alpha^2 LM_w}{8.988\beta\mu} \quad (\text{Ec.18})$$

Para realizar de manera experimental las mediciones a temperatura ambiente de permeación de Helio a diferentes presiones promedio para los soportes cerámicos parcialmente sinterizados se usó un arreglo experimental que fue adaptado para dicho análisis. En la figura 23 se muestra que el arreglo experimental que se usó, cuenta con dos medidores de panel digital marca OMEGA que sirven para presentar información numérica acerca de la presión de entrada del gas (Helio grado industrial marca INFRA tipo BT80) y la diferencia de presión existente entre el lado de alimentación del gas y el lado permeado por del o de los soportes; una cámara de acero inoxidable fue diseñada para acoplar los soportes actuando como celda de permeación (situada en la parte central del panel). El flujo de helio fue controlado

mediante el uso de un rotámetro de tubo con capacidad de trabajo de 10 a 150 mL/min marca AALBORG modelo T. Un medidor de burbuja y un cronometro fueron de suma importancia en las pruebas de permeación para adquirir datos de velocidad de flujo a través de los soportes. Diversas válvulas de bola en el arreglo experimental fueron situadas con la finalidad de purgar el equipo y obstruir el paso de gas hacia la celda de permeación cuando este no se encuentra en uso. Los datos obtenidos por la técnica fueron graficados y discutidos en la sección de discusión de resultados.

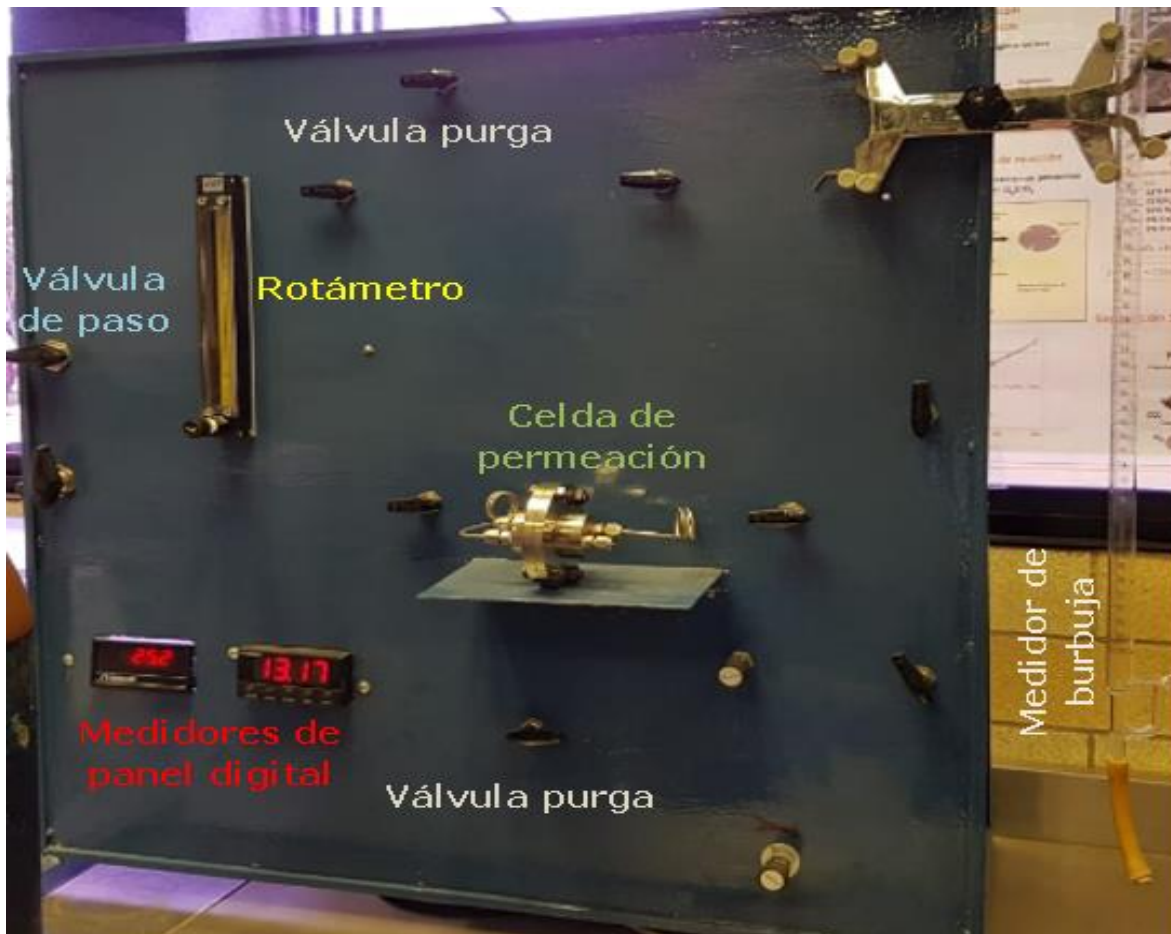


Figura 23. Arreglo experimental para mediciones a temperatura ambiente de permeación de Helio para soportes cerámicos.

Por otra parte, para dilucidar la presencia de una microestructura abierta y porosa de los soportes cerámicos de diferente composición que fueron sinterizados parcialmente, así como la obtención de membranas libres de grietas, se realizaron mediciones de permeación de Helio a temperatura ambiente en condiciones de estado no estacionario¹⁵⁵. Para realizar las pruebas el arreglo experimental de la figura 24 fue usado. En el mencionado equipo un contenedor con forma cilíndrica de capacidad de 1m^3 se adaptó para crear vacío. Un panel digital marca Setra Digital Pressure Gauge fue instalado para mostrar la presión que ejerce el gas permeado a través de los materiales cerámicos y el cual va direccionado hacia el contenedor cilíndrico, mientras que un manómetro analógico marca Instrutek con capacidad de medición de 0 a 80 psi fue colocado en la parte superior del equipo para medir la presión de entrada de Helio. Nuevamente se usó la celda de permeación para montar los soportes cerámicos y las membranas a evaluar. En la prueba de cada material se aplicó vacío a la celda de permeación hasta registrar en el panel digital una presión de alrededor de 0.8 psi para posteriormente abrir simultáneamente las válvulas de paso y hacer pasar el gas de helio a través de los materiales con una determinada presión de entrada, registrando la presión de gas permeado con respecto del tiempo con el uso de un cronometro digital. La ecuación 19 representa algebraicamente la permeación total de los materiales en estado no estacionario.

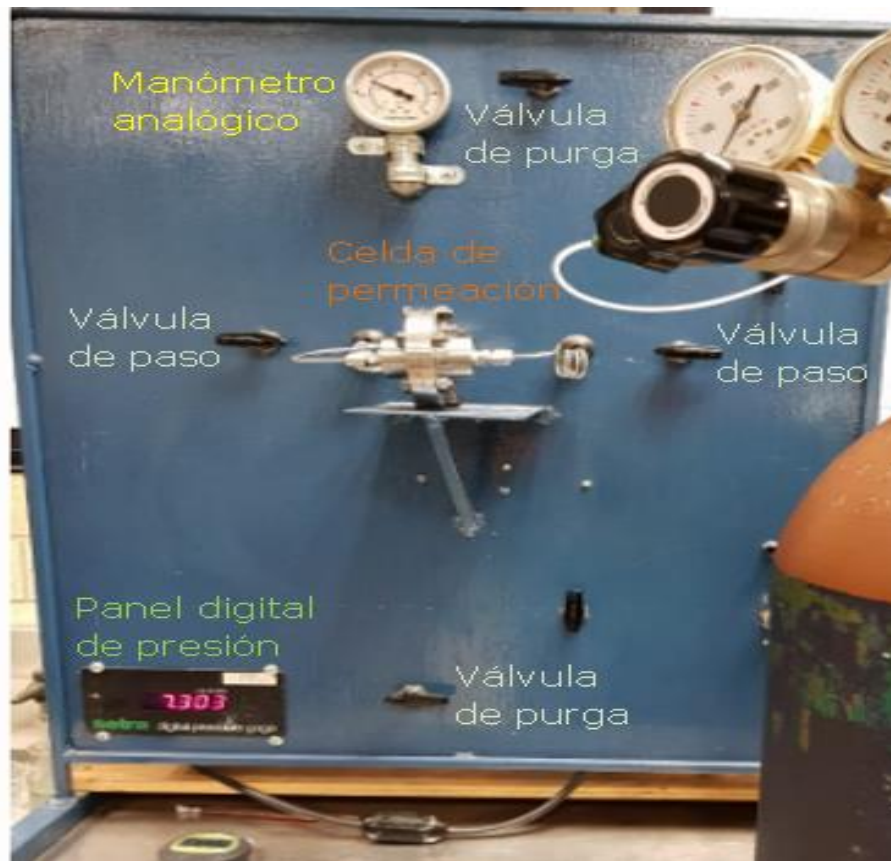


Figura 24. Arreglo experimental para mediciones a temperatura ambiente de permeación de Helio con presiones de trabajo establecidas en estado no estacionario para soportes y membranas cerámicas

$$Q = \left(\frac{dp}{dt}\right) \left(\frac{Vc}{S_m RT_0 \Delta P}\right) \quad (\text{Ec.19})$$

Dónde:

Q= Permeación de gas a través de los materiales ($\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)

dP= Cambio de presión indicado en (Pascales)

dt= Cambio del tiempo (segundos)

Vc= Volumen del contenedor expresado como (m^3)

S_m = Área de superficie permeada en (m^2)

R= Constante universal de los gases ideales indicada como ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T_0 = Temperatura del medio descrita en grados Kelvin (K)

Aunado a lo anterior para complementar la caracterización microestructural de los diferentes materiales cerámicos, así como confirmar la naturaleza que exhiben cuando a estos se les integra formador de poro, la técnica por microscopia electrónica de barrido fue utilizada con el uso de un microscopio marca Jeol modelo JSM-6300.

2.4 Pruebas de estabilidad química de los soportes en CO₂.

Pruebas de estabilidad química a alta temperatura en atmosferas de 100% CO₂ fueron realizadas a los soportes cerámicos de diferente relación en por ciento peso (60:40, 50:50 y 40:60). Para efectuar las pruebas, los materiales se colocaron dentro de un tubo de alúmina de 2.54cm de diámetro con una longitud de 60cm en un horno tubular abatible marca Prendo modelo HAC-4 con capacidad de calentamiento de 100°C a 1100°C. En las pruebas el horno tubular se situó de manera horizontal ubicando los diferentes soportes cerámicos en crisoles de alúmina y dejándolos en la parte central del tubo, sellando este último con una tapa especial que fue adaptada para hacer pasar solamente gases y preservar atmosferas ricas del gas deseado. 60 mL de CO₂ grado investigación marca INFRA se alimentaron con una presión de 20 psi, evaluando los materiales a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C por un tiempo de 20 horas. El calentamiento y enfriamiento utilizado para cada temperatura de trabajo fue mediante una rampa de 10°C/min. Finalmente, los productos obtenidos de cada prueba fueron analizados por medio de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (FTIR de la marca Perkin Elmer, modelo Spectrum two, obteniendo espectros de este último análisis en la región media de 4000 a 400 cm⁻¹ con el accesorio de reflectancia totalmente atenuada de diamante (ATR).

2.5 Pruebas de mojabilidad con carbonatos fundidos en los soportes cerámicos.

Para elucidar la mojabilidad de carbonatos fundidos en los soportes cerámicos, se realizaron mediciones cualitativas de ángulo de contacto. Para llevar a cabo las pruebas de mojabilidad se diseñó un sistema usando una mufla de laboratorio Felisa, un tubo capilar de cuarzo de aproximadamente 50 cm de longitud, una cámara digital semi-profesional marca NIKON modelo COOLPIX L-840 y una mezcla de carbonatos fundidos de Li/Na/K con relación en por ciento mol de 42.5-32.5-25. Dicho sistema fue basado en diseños experimentales que han sido estandarizados para calcular de manera cuantitativa el ángulo de contacto de líquidos en superficies sólidas¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Las pruebas iniciaron al colocar dentro de la mufla un contenedor de alúmina con carbonatos, un soporte cerámico sobre un sustrato de alúmina plano y el tubo capilar de cuarzo, introduciendo este último por una pequeña abertura de la parte superior de la mufla posicionándose de manera vertical. La mufla se cerró para elevar la temperatura con una rampa de calentamiento de 10°C/min a 600°C y asegurar la completa fusión de los carbonatos, así como el precalentamiento del tubo capilar. Después de asegurar la completa fusión de los carbonatos, se abrió la mufla y mediante el tubo capilar de cuarzo se sustrajo del crisol de alúmina carbonato líquido, dejando caer sobre la superficie del material cerámico una pequeña gota que fue captada con la cámara semi-profesional de manera dinámica cuando esta entro en contacto con la superficie del material. La figura 25 muestra (cualitativamente) la mojabilidad con carbonatos en los materiales cerámicos. Para calcular el ángulo de contacto se utilizó el método tangencial reportado para determinar ángulos de contacto estáticos y representándose de manera algebraica por la ecuación 20^{160,161}.



Figura 25. Determinación cualitativa de la mojabilidad con carbonatos en los materiales cerámicos.

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{H}{r} \right) \quad (\text{Ec.20})$$

Dónde:

H= Altura de la gota expresado en (cm)

R= Radio de la base de contacto dado en (cm)

2.6 Fabricación de membranas bifásicas densas cerámico-carbonato.

Las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato se elaboraron mediante la impregnación de soportes cerámicos parcialmente sinterizados de diferente composición con carbonatos fundidos. Las relaciones en por ciento mol de 42.5:32.5:25 fueron empleados para crear una mezcla eutéctica de carbonatos de Li/Na/K al pesar cantidades de 6.2815 gramos de Li_2CO_3 , 6.88935 gramos de Na_2CO_3 y 6.9105 gramos de K_2CO_3 para conformar 5 gramos de mezcla, homogenizándolos con un mortero y un pistilo de alúmina por un lapso de 15 minutos. Los reactivos empleados fueron adquiridos de la marca Alfa Aesar con purezas de 99%, 99% y 98% respectivamente. La mezcla ternaria se colocó en un crisol de alúmina con capacidad máxima de 25 mL y se procedió a colocarlos en un horno eléctrico para aleaciones metálicas marca Melting Furnace modelo MF-1000.

Posteriormente para impregnar los soportes cerámicos con carbonatos, se procedió con el precalentamiento de cada material dentro del horno a 550°C posicionando y sosteniendo los materiales de manera vertical por derriba del crisol de carbonatos con pinzas de laboratorio. La rampa de calentamiento empleada para dicho proceso fue de 10°C/min, ayudando de esta manera a precalentar los soportes para no sufrir fracturas y obtener la fusión de los carbonatos. Con un elevador de laboratorio se bajó lentamente cada soporte hasta que su superficie hiciera contacto con la mezcla de carbonatos fundidos, dejando cada material en contacto por un periodo de 3 horas asegurando así la completa infiltración. Las membranas fueron retiradas lentamente de los carbonatos fundidos y se dejaron enfriar dentro del horno usando nuevamente una rampa de enfriamiento de 10°C/min. Finalmente, los carbonatos residuales en la superficie de las membranas se eliminaron usando lija de papel 400, 600, 800 y 1000, obteniendo un espesor final de 1mm para todos los casos. La figura 26 representa de manera esquemática el proceso de impregnación de los soportes cerámicos con carbonatos fundidos de Li/Na/K a 550°C.

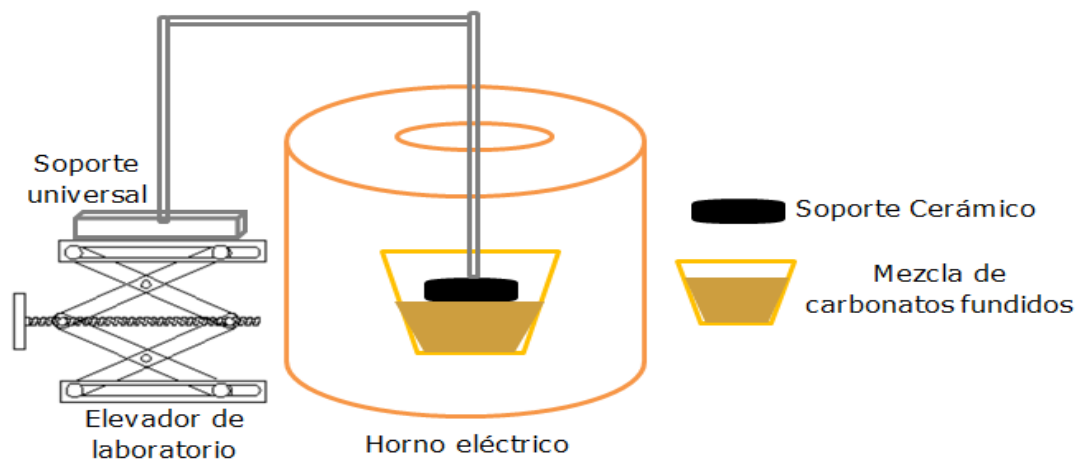


Figura 26. Proceso de impregnación de soportes cerámicos con carbonatos fundidos de Li/Na/k a 550°C.

2.7 Pruebas de permeación de CO₂ a altas temperaturas.

Las membranas bifásicas densas cerámico-carbonato de diferente composición (60:40, 50:50 y 40:60) con 15% en volumen de formador de poro obtenidas después del proceso de infiltración con carbonatos fundidos fueron evaluadas mediante pruebas de permeación a alta temperatura (850°C-950°C) en atmosferas de trabajo de 85%Aire/15%CO₂. Las mediciones fueron realizadas en un equipo de ambientes controlados PROBOSTAT marca NORECS de alta temperatura con capacidad de trabajo de hasta 1200°C. Dicho sistema se encuentra constituido principalmente por tres tubos concéntricos de alúmina; en el primer tubo concéntrico de 44.5cm de longitud y un diámetro de 0.088cm se utilizó para alimentar gas transportador de especies permeadas a través de las membranas para su cuantificación en un equipo analizador de gases. Para soportar las membranas en el sistema se usó un segundo tubo de alúmina de 51cm de altura y 2.54cm de diámetro ajustando los materiales a través de espaciadores de alúmina de diámetro de 2.54cm con espesores de 0.268cm y con resortes de baja compresión que fueron instalados en una adaptación especial del sistema. Anillos de plata fina con 99% pureza de diámetro exterior de 2.22cm, 1.98cm de diámetro interior y 0.064cm de espesor fueron usados como sello a alta temperatura con la finalidad de evitar permeación de otros gases durante las pruebas y estableciendo las condiciones de sello a través de un análisis térmico simultaneo DTA-TGA. Para alimentar la mezcla Aire/CO₂, se usó un tubo alúmina de 48cm de longitud con un diámetro de 0.03cm, cerrando el sistema herméticamente mediante un el tercer tubo concéntrico de alúmina de 60cm de altura y de diámetro de 4cm. La figura 27 esquematiza el montaje de membranas cerámico-carbonato en el equipo PROBOSTAT marca NORESC indicando las partes que lo conforman.

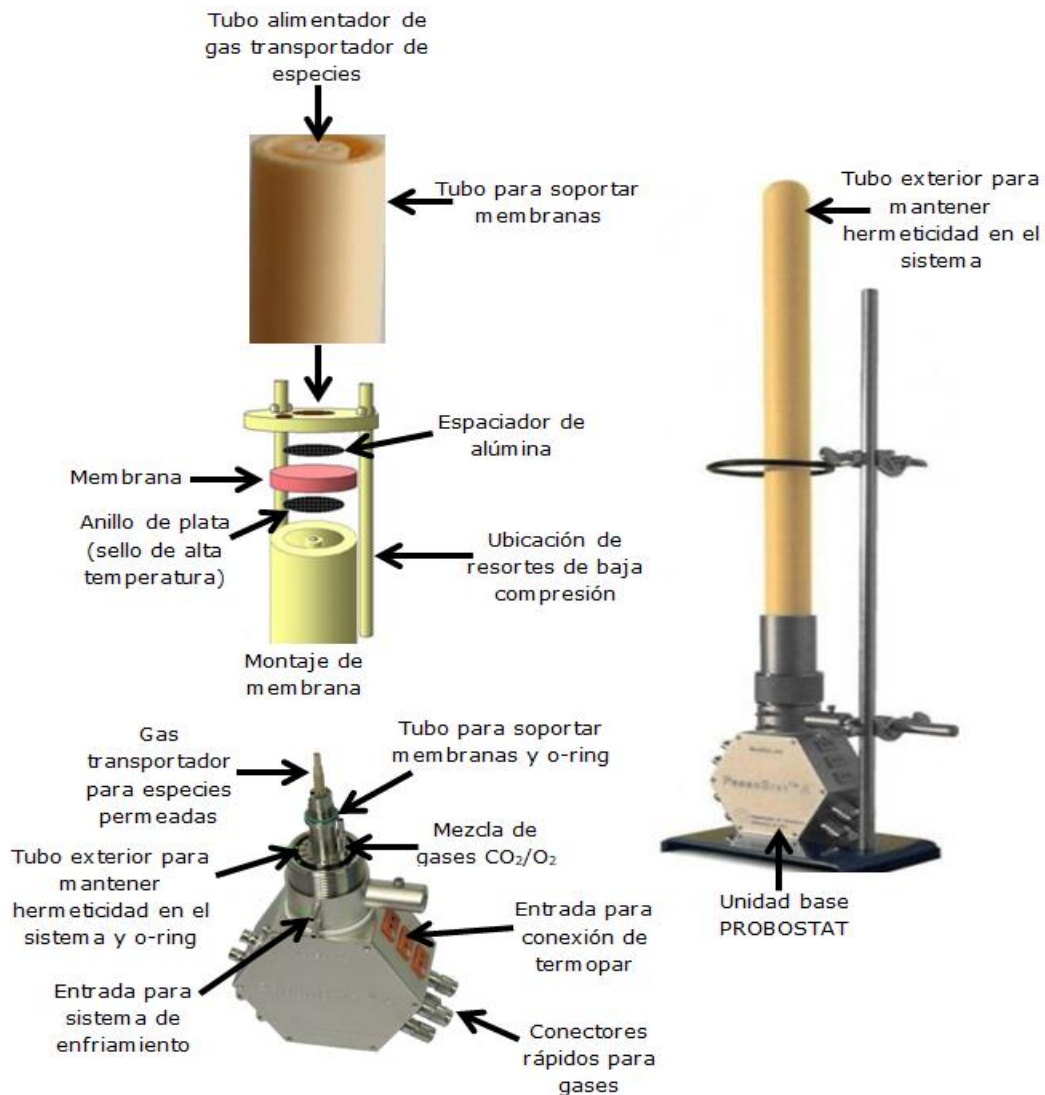


Figura 27. Montaje de membranas en equipo PROBOSTAT marca NORESC, así como partes que lo conforman.

Para realizar las mediciones a alta temperatura, el equipo PROBOSTAT se colocó en un horno vertical que fue calentado desde temperatura ambiente a temperaturas de 850, 875, 900, 925 Y 950°C, usando rampas de calentamiento de 10°C/min a 250°C por 4 horas, 2°C/min a 550°C por 1 hora, y 2°C/min a 950°C obteniendo información acerca de la permeación que presentan las membranas en cada temperatura, empezando por la temperatura máxima hasta la temperatura mínima y esperando entre cada temperatura un tiempo de 70 minutos asegurando de esta manera estado estacionario en el sistema. Para la obtención de datos de permeación se registraron lecturas mediante inyecciones de gas con un analizador de gases (cromatógrafo) marca Shimadzu modelo GC-2014 con los aditamentos listados a continuación: a) detector de conductividad térmica (TCD), b) columna capilar Carboxen-1010 PLOT de 30 metros de longitud por 0.32 milímetros de diámetro, c) gas de Argón grado cromatógrafo INFRA como gas acarreador de especies en el equipo.

Por otra parte el gas que se usó como gas transportador de especies permeadas del sistema PROBOSTAT al cromatógrafo de gases fue Argón grado industrial que fue regulado a una presión de 1 bar con un flujo de 100 mL en un mezclador electrónico UNIT INSTRUMENTS modelo URS-40, mientras CO₂ grado investigación y aire extra seco fueron mezclados un mezclador electrónico NORESC modelo FCMix de 3 líneas de alta precisión trabajando a 1 bar de presión y preservando la relación 85%Aire/15%CO₂ para ser empleados como gases de alimentación al sistema PROBOSTAT y separar CO₂/O₂ de N₂ selectivamente. En la figura 28 se esquematiza las pruebas experimentales de permeación CO₂/O₂ a través de las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato en el sistema Probostat marca NORECS, así como la esquematización de las rampas de calentamiento empleadas durante las experimentaciones.

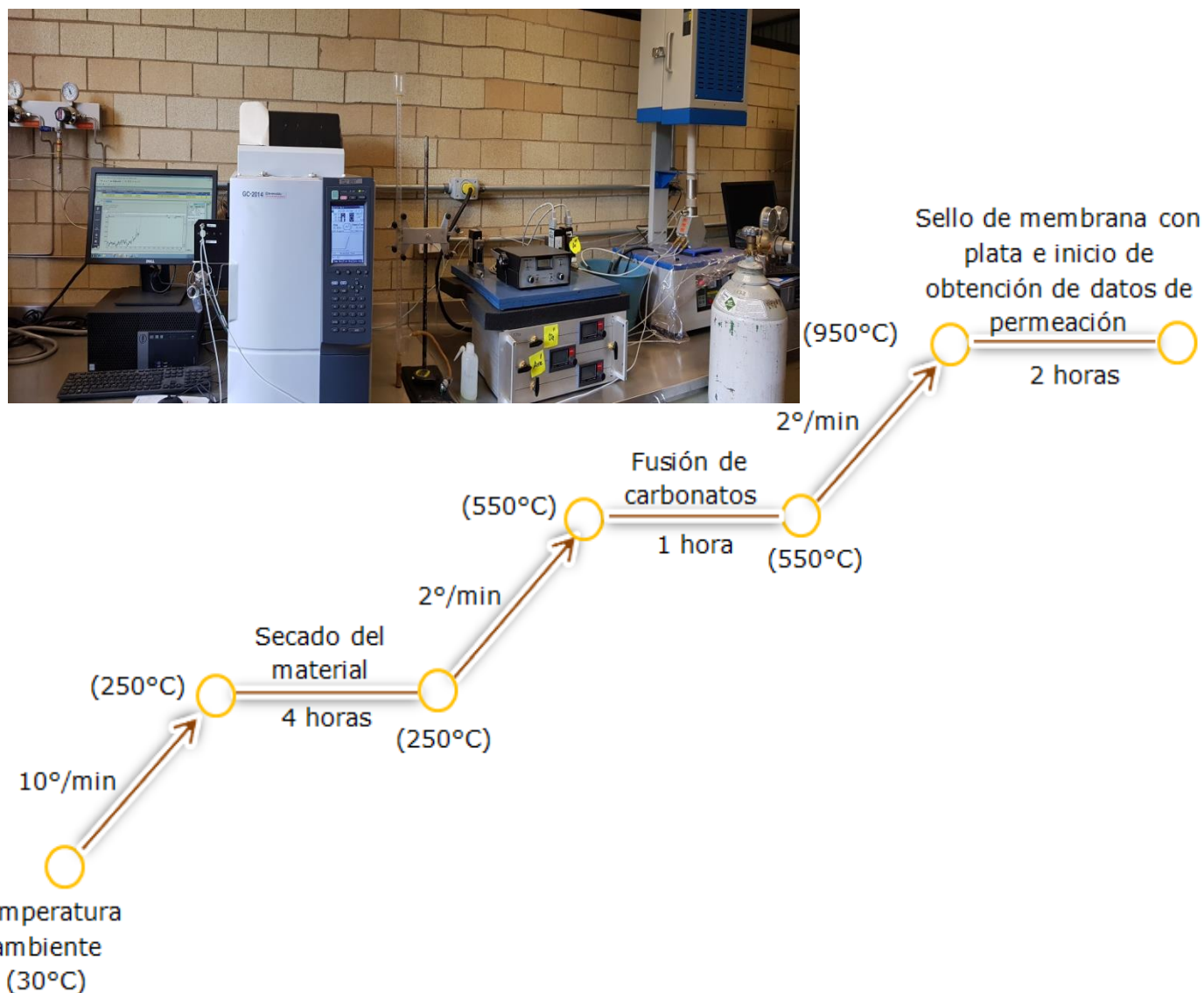


Figura 28. Pruebas experimentales de permeación de CO₂/O₂ a través de las membranas densas bifásicas densas cerámico-carbonato en el sistema PROBOSTAT marca NORECS, así como rampas de calentamiento empleadas durante las experimentaciones.

Finalmente en el diagrama de bloques de la figura 29, se muestra de manera general las etapas que se llevaron a cabo para la fabricación y evaluación a altas temperaturas de las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato.

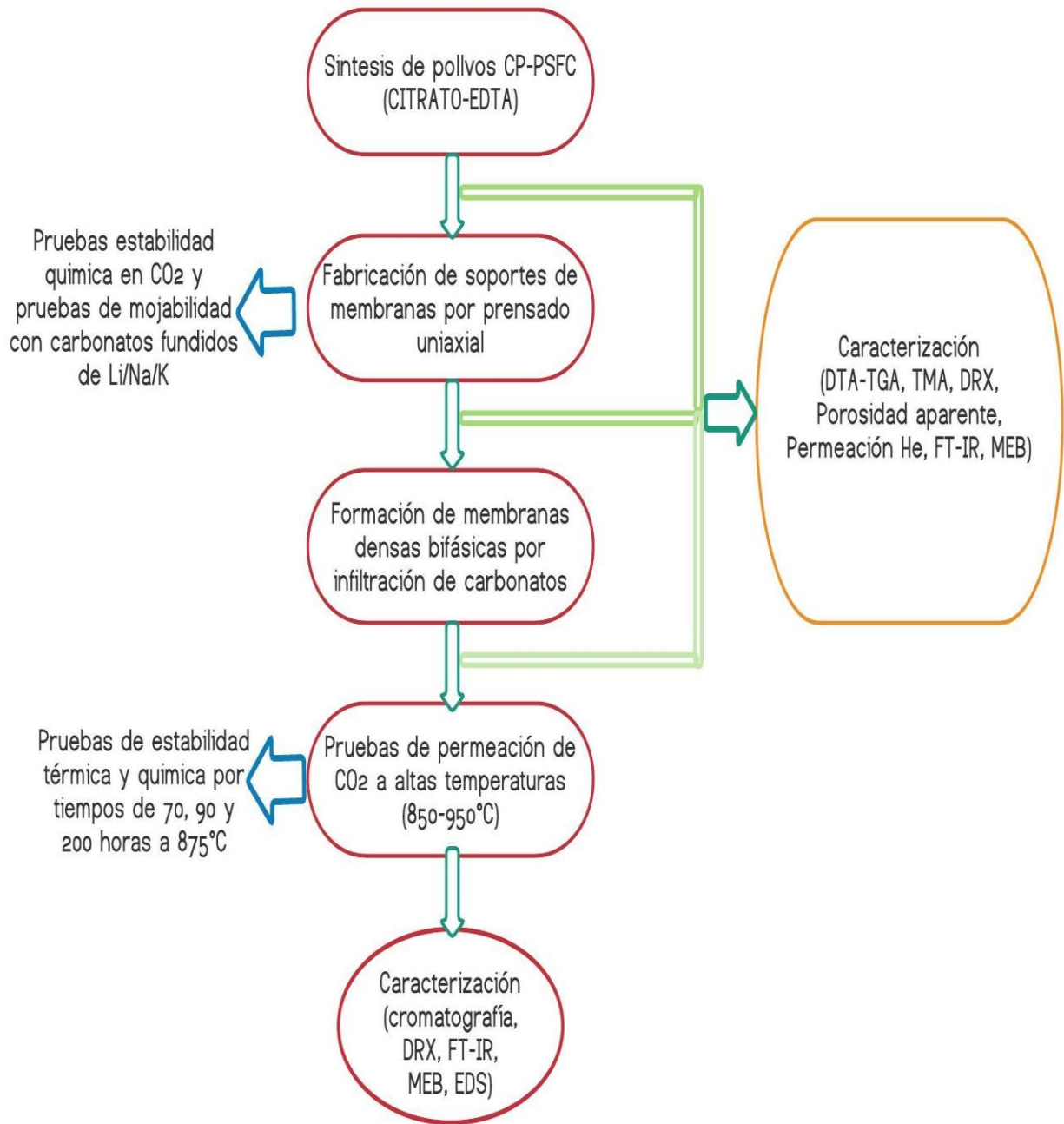


Figura 29. Diagrama de bloques general de las etapas para la fabricación y evaluación a altas temperaturas de las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato.

3.-RESULTADOS

3.1 Obtención de los materiales electro-iónicos por el método de síntesis química CITRATO-EDTA.

Los productos cerámicos de diferente composición fueron obtenidos mediante el método de síntesis químico CITRATO-EDTA (ver sección experimental). Posteriormente, fueron analizados por las técnicas de ATG-ATD y por difracción de rayos-X. En la figura 30 se presentan los termogramas correspondientes al análisis dinámico de una muestra de gel precursor de composición 60CP-40PSFC; es decir, la muestra analizada corresponde al gel formado durante la síntesis química, antes de que se presentara el proceso de combustión. En la curva DTA, se observa que un primer evento de tipo endotérmico es originado cuando la muestra alcanza temperaturas alrededor de los 150 °C, seguido de un segundo evento alrededor de los 195 °C. Posteriormente, a más alta temperatura, dos eventos exotérmicos más fueron observados; el primero de ellos, registrado a 245 °C y el segundo a los 405 °C. Considerando la química del sistema, los diferentes eventos se atribuyeron, de menor a mayor temperatura, primeramente, a la pérdida de agua fisisorbida remanente en el gel, seguido de la remoción de agua por descomposición de hidróxidos metálicos. Los eventos endotérmicos se atribuyen a la descomposición de los complejos formados con el ácido cítrico y el EDTA, lo cual implica el proceso de combustión del constituyente orgánico en el precursor. Aparentemente las especies derivadas del uso de diferentes quelantes se eliminan a diferente temperatura. Considerando las proporciones molares adicionadas de cationes metálicos:AC: EDTA de 1:1:1.5, así como los pesos moleculares, puede argumentarse que las especies formadas con el ácido cítrico son aquellas que se eliminan a menor temperatura (evento exotérmico observado alrededor de los 245°C).

Durante la combustión, el carbono perteneciente a las moléculas de ácido cítrico y EDTA que se encuentra enlazado con cationes metálicos sufre una reacción de oxidación y es liberando durante el proceso CO_2 para dar a la formación de óxidos metálicos ^{148,162}. Es por lo anterior que los eventos antes descritos son evidenciados en la curva de TGA como pérdidas en peso.

Aunado a lo anterior, en la figura 31 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la muestra 60CP-40PSFC obtenida después del proceso de combustión. El perfil de difracción muestra una serie de reflexiones anchas ubicadas entre los 25-30 ° y entre los 42-47 °. Considerando las reflexiones reportadas en las cartas JCPDS 43-1002 y JCPDS 28-1227, así como las correspondientes intensidades relativas mostradas en las mismas, dichas reflexiones indican la cristalización incipiente del material en estas condiciones de síntesis. El comportamiento antes descrito fue el mismo para los geles con las diferentes composiciones.

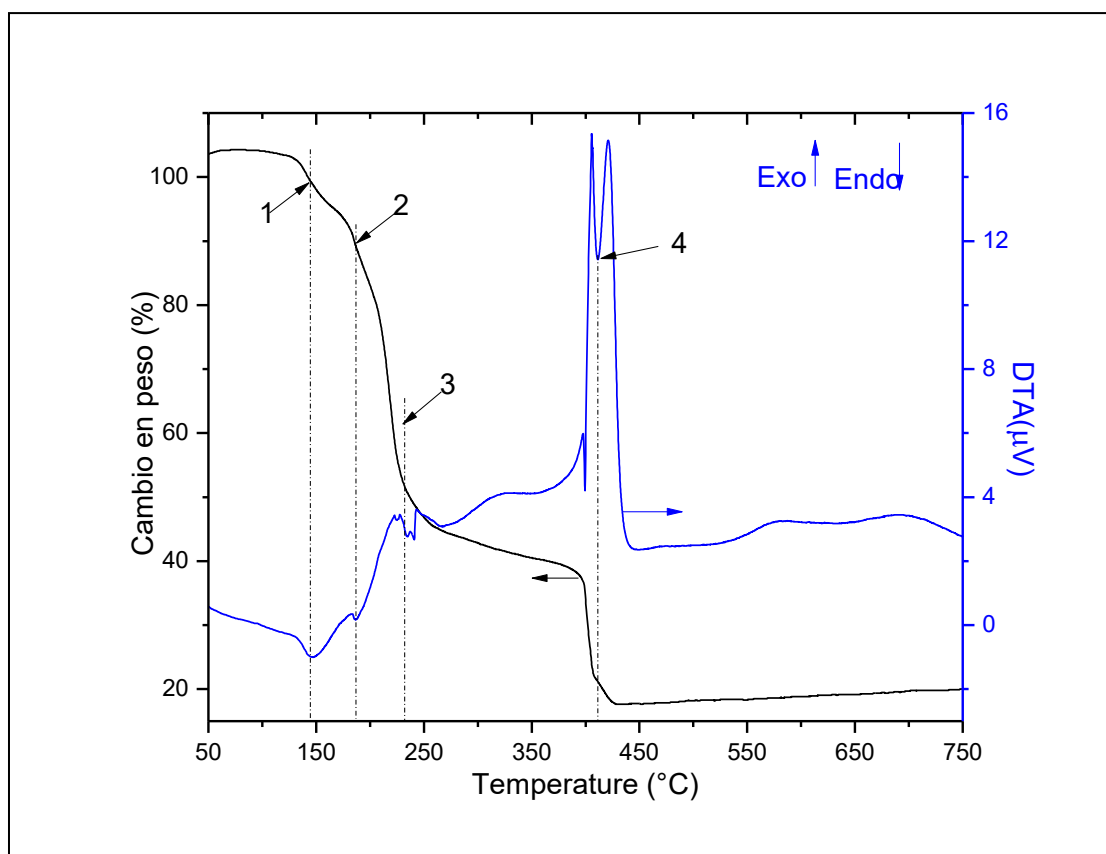


Figura 30. ATG-ATD gel de composición 60CP-40PSFC adquirido durante la síntesis química CITRATO-EDTA.

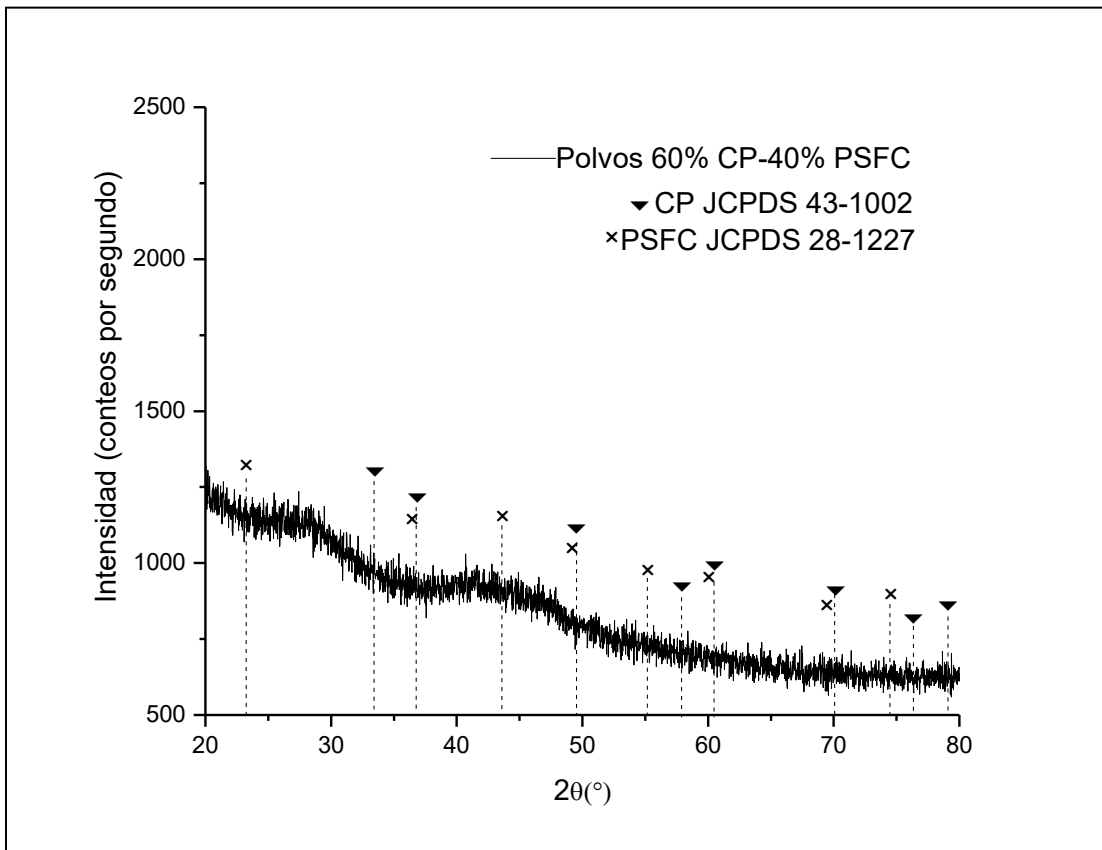


Figura 31. Patrón de difracción de rayos-X polvos 60CP-40PSFC obtenidos por el método de síntesis químico CITRATO-EDTA.

3.2 Estabilidad térmica de los polvos cerámicos electro-iónicos CP-PSFC con relaciones en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60.

Las pruebas de estabilidad térmica en atmósferas de aire fueron realizadas a los polvos cerámicos de diferentes composiciones. Las figuras 32, 33 y 34 muestran los patrones de difracción de rayos-X obtenidos, correspondientes a los polvos CP-PSFC con relaciones en por ciento peso de 60:40, 50:50 y 40:60 tratados térmicamente a temperaturas de 300 a 1200°C durante 10 horas. En general se observa que a partir de 600°C los materiales presentan un mayor grado de cristalinidad. No obstante, la posibilidad de tratar térmicamente los polvos a temperaturas menores de 600°C podría llegar a proveer suficiente energía para producir polvos de óxidos metálicos cristalinos y sin residuos de los precursores usados, como es el caso de la composición 40CP-60PSFC (figura 32). Los difractogramas obtenidos para las tres composiciones muestran que la fase ceria (CP), efectivamente pertenece a una estructura tipo fluorita (FCC) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ de acuerdo a la carta JCP 043-1002, mientras que la fase perovskita (PSFC) corresponde a una estructura cubico simple (carta JCP 028-1227). Aunado a lo anterior, estos resultados evidencian que los materiales al ser tratados térmicamente presentan una excelente estabilidad térmica puesto que las reflexiones características de ambas fases aumentan su grado de cristalinidad sin mostrar la formación de fases secundarias cuando estos se encuentran sometidos a temperaturas entre 600 y 1100°C. Sin embargo, los resultados también indican que cuando los materiales son sometidos a temperaturas de 1200°C, se promueve la formación de segundas fases (figura 30 y 32). Es importante mencionar que el intervalo de temperatura de operación de las membranas que se fabriquen con esta serie de materiales operará en atmósferas con altos contenidos de oxígeno entre 700-950 °C. Con base en lo anterior, la descomposición térmica del material a temperaturas por arriba de los 1100 °C no representa ningún inconveniente.

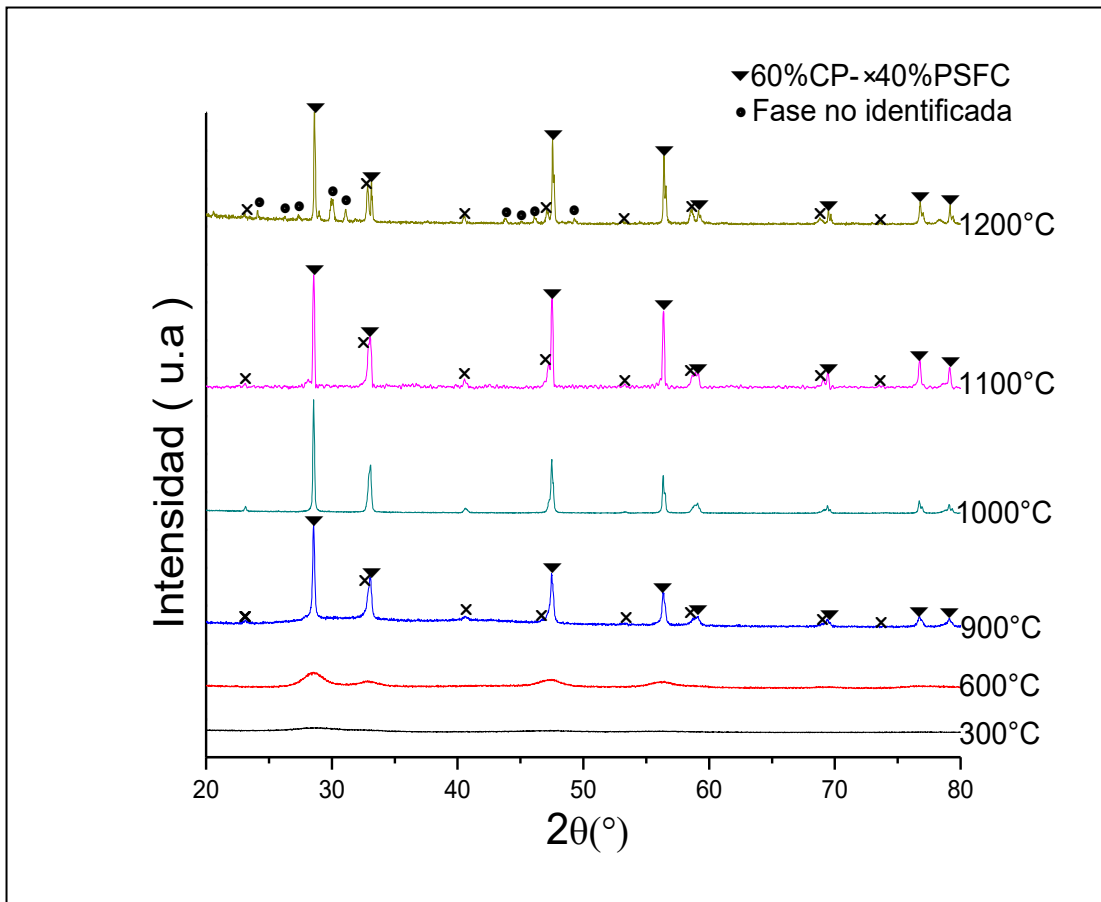


Figura 32. Patrones de difracción polvos electro-iónicos CP-PSFC con relación en porcentaje de 60:40 calcinados de 300 a 1200°C por 10 horas.

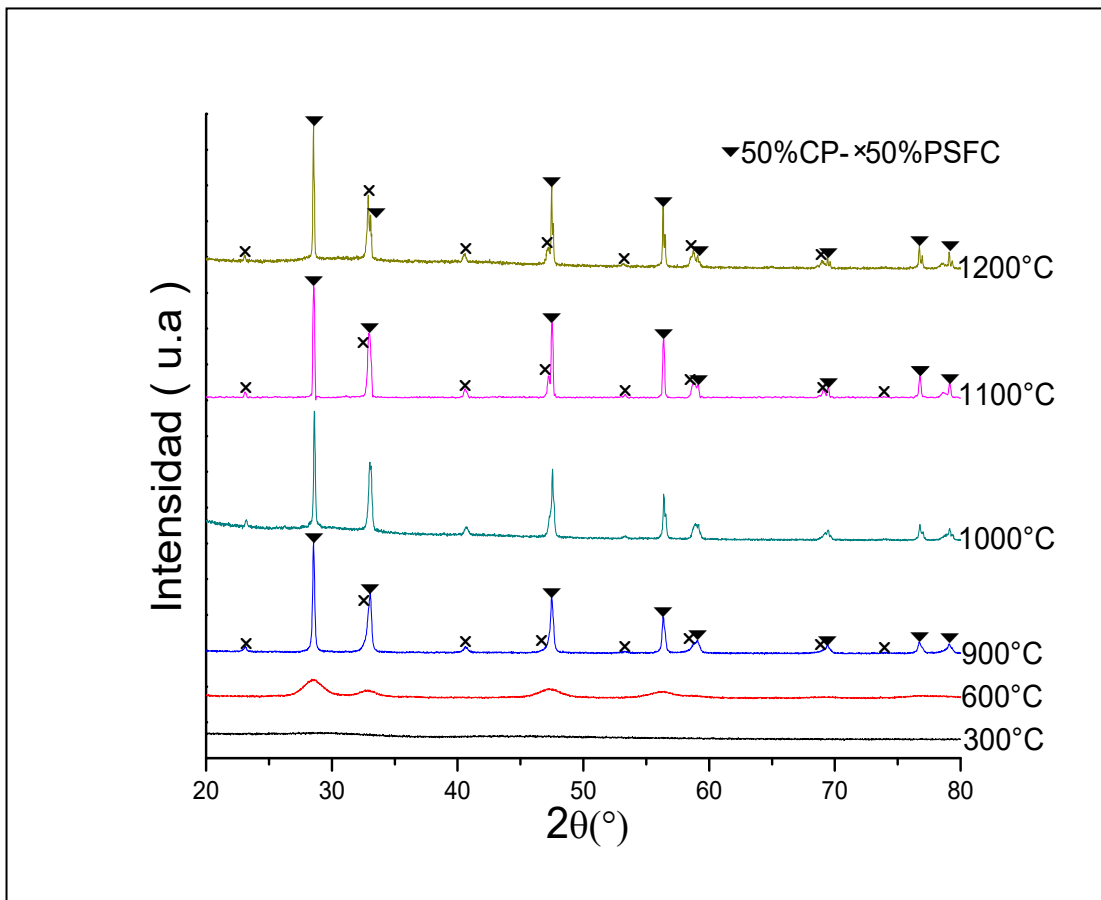


Figura 33. Patrones de difracción polvos electro-iónicos CP-PSFC con relación en porcentaje de 50:50 calcinados de 300 a 1200°C por 10 horas.

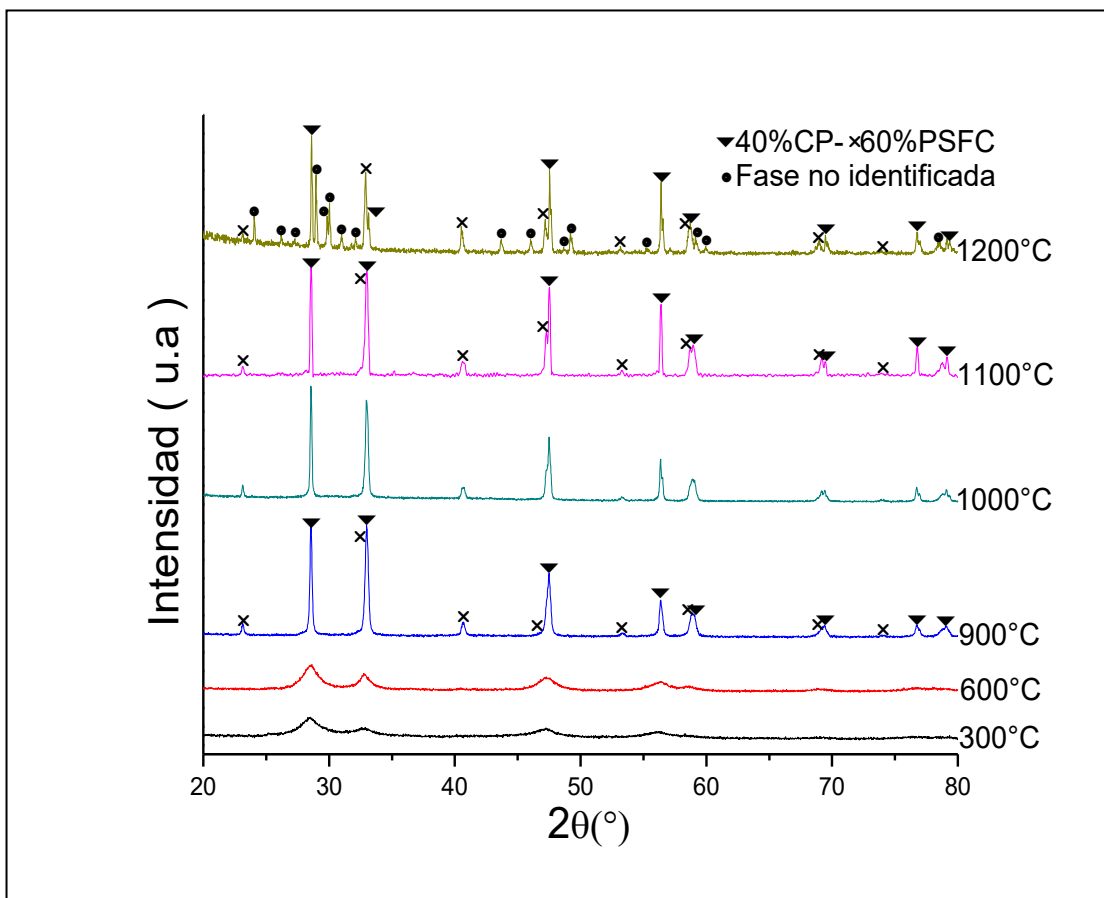


Figura 34. Patrones de difracción polvos electro-iónicos CP-PSFC con relación en porcentaje peso de 40:60 calcinados de 300 a 1200°C por 10 horas.

3.3 Formación de Membranas cerámico-carbonato y su caracterización.

3.3.1 Obtención de los soportes de membrana y su caracterización.

La primera etapa en la preparación de las membranas es la fabricación de discos porosos de los diferentes polvos sintetizados mediante el proceso de prensado. Estos discos porosos son posteriormente infiltrados con una mezcla de carbonatos fundidos para la obtención de las membranas densas. Aunque estrictamente hablando no se trata de membranas soportadas, en este texto y en lo sucesivo, los discos porosos son denominados como soportes, para dejar en claro que no se trata de membranas infiltradas.

Para establecer las condiciones de sinterización de los soportes, se realizaron estudios de dilatometría dinámicos, en donde se observan los cambios dimensionales de muestras de los soportes durante la sinterización. Las condiciones de análisis fueron descritas en la metodología experimental (ver página 35). En la figura 35, las curvas de dilatometría muestran el porcentaje de contracción lineal en función de la temperatura de los diferentes materiales (60:40, 50:50 y 40:60). Para los tres casos se observó que el proceso de densificación tiene lugar en dos etapas. La primera de ellas ocurre en el intervalo de 600-800 °C; mientras que una segunda etapa tiene lugar de 800 - 1300°C. Los resultados muestran que, al disminuir el contenido de fluorita en los soportes, el grado de contracción disminuye. El comportamiento observado durante la sinterización se atribuyó a la composición de los materiales. De hecho, es bien sabido que los materiales basados en CeO_2 presentan dificultades para su sinterización, la cual, en la mayoría de los casos, debe completarse a temperaturas elevadas, mayores a los 1300 °C. De hecho, los resultados sugieren que el proceso de densificación se completa a 1300 °C en el caso de las composiciones de 40CP y 50 CP. En el caso de la muestra con mayor contenido de fluorita se alcanza un estado de densificación incipiente a 1300 °C. En este sentido, se analizó el comportamiento durante la sinterización de muestras de la fase fluorita y perovskita puras por separado; los resultados se muestran en la figura 36a y 36b. Como se esperaba, las muestras tienen un comportamiento distinto durante la sinterización y se hace

evidente que en el caso de la muestra de fluorita el proceso no termina aun alcanzando los 1400°C. Mientras que la perovskita alcanza una contracción lineal máximo del 27% a los 1280°C.

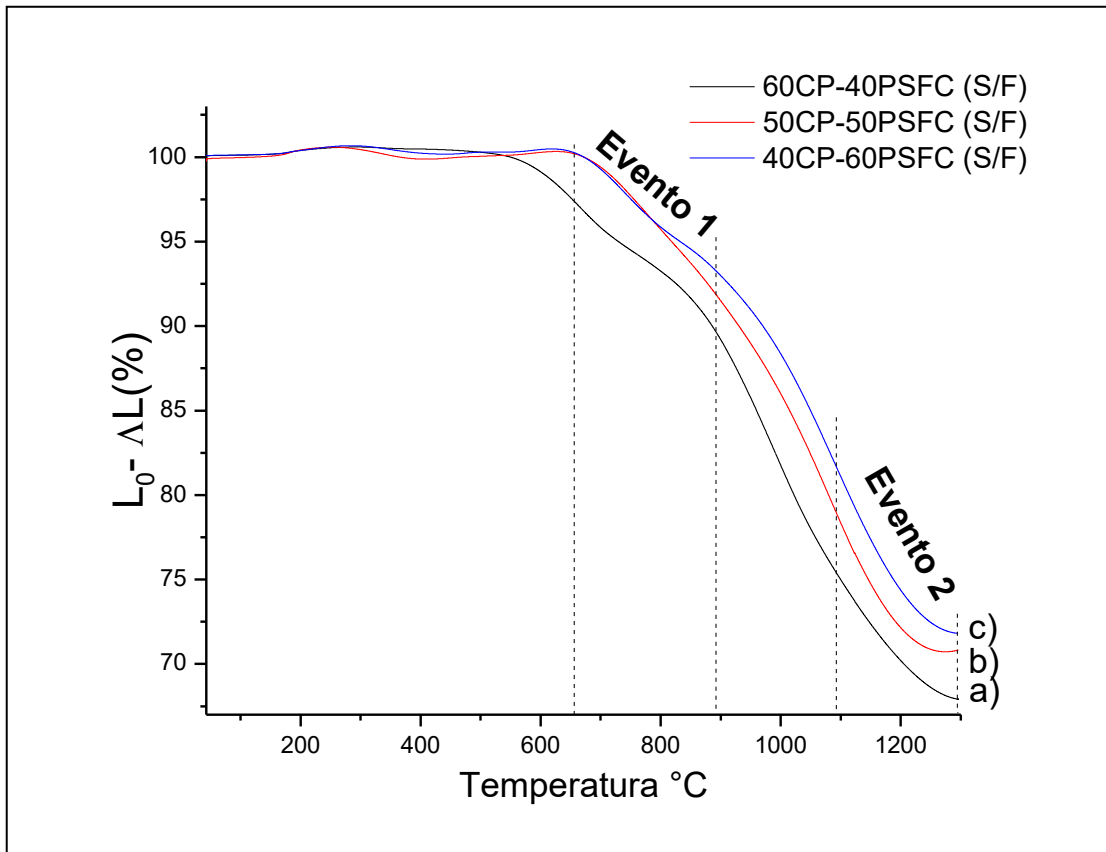


Figura 35. a), b), c) Gráficos de porcentaje de alargamiento en función de la temperatura de los soportes cerámicos sin formador de poro con relación en porcentaje peso de 60:40, 50:50 y 40:60.

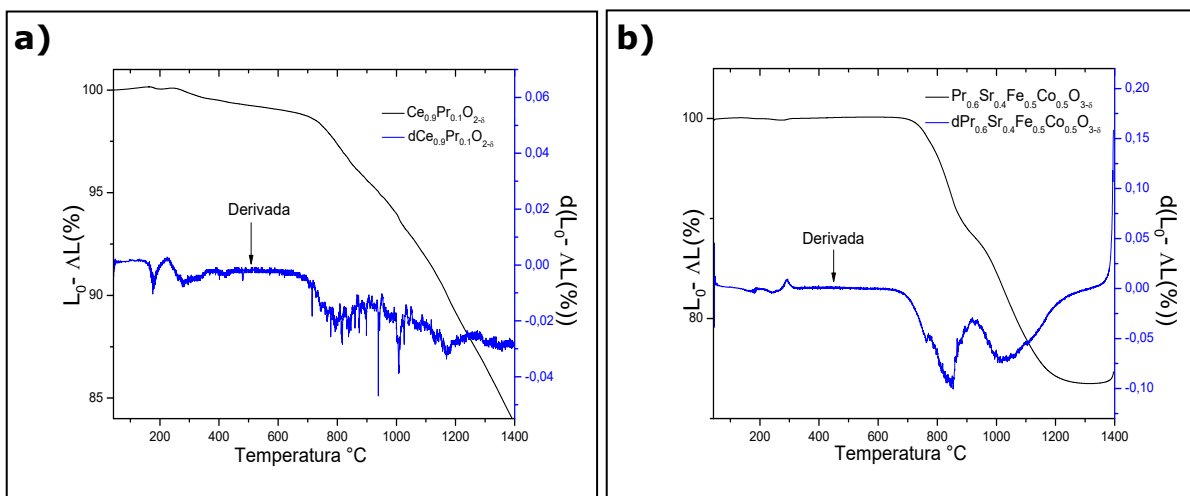


Figura 36. a), b), Gráficos de porcentaje de alargamiento con derivada en función de la temperatura de la fase fluorita y perovskita puras por separado.

Los resultados de dilatación fueron usados para establecer las temperaturas de sinterización para los diferentes soportes preparados por prensado uniaxial. El proceso se llevó a cabo a 1050°C por 15 horas en todos los casos. Aunado a lo anterior, se agregó un 15 % en volumen de polvos de grafito, el cual actúa como formador de poros. Los soportes así fabricados se caracterizaron para determinar la presencia de porosidad abierta e interconectada en estos.

El comportamiento de las diferentes composiciones durante la sinterización, se ve también reflejado en los cálculos de la porosidad aparente de los soportes cerámicos por el método de inmersión en agua (ver metodología experimental). En la figura 37 se muestra como los valores de porosidad aparente aumentan con el contenido de fase fluorita en el material.

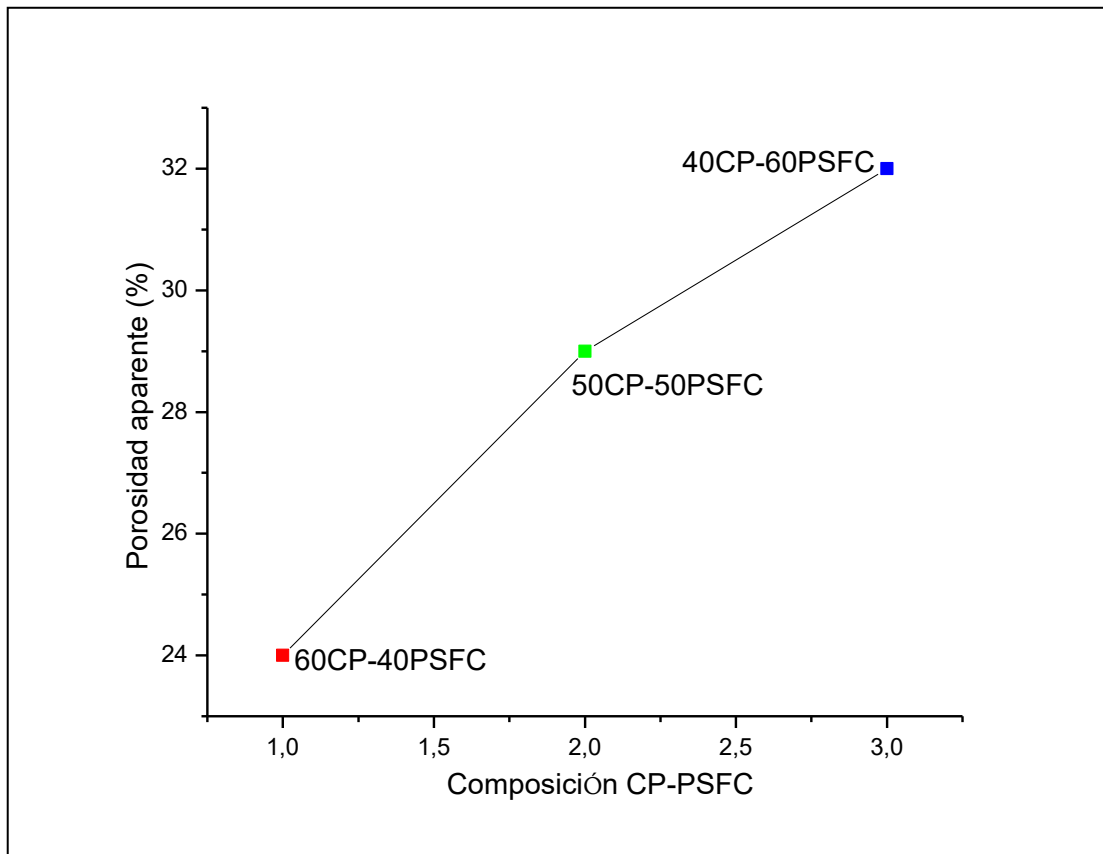


Figura 37. Tendencia de los valores de porosidad de los soportes cerámicos sinterizados a 1050°C por 15 horas con contenido de formador de poro de 15 %volumen.

Las características microestructurales de los soportes de membrana fueron observadas a través de microscopía electrónica de barrido. Las micrografías de las secciones transversales de las diferentes muestras son representadas en las figuras 38-40. Se observan claramente la obtención de microestructuras porosas abiertas con tamaños de poro en el orden 1 a 3 μm . Cualitativamente, se puede observar el efecto de la composición de los materiales en el proceso de sinterización; acorde con los resultados de las pruebas de inmersión, la porosidad abierta en los materiales es mayor conforme la relación de fase perovskita incrementa. Por otra parte, la presencia de cavidades superficiales porosas con tamaños de entre 5 a 10 μm es obtenida en los soportes cerámicos debido a la introducción del formador de poro, que durante la etapa de procesamiento es eliminado de los materiales en forma de gases de combustión.

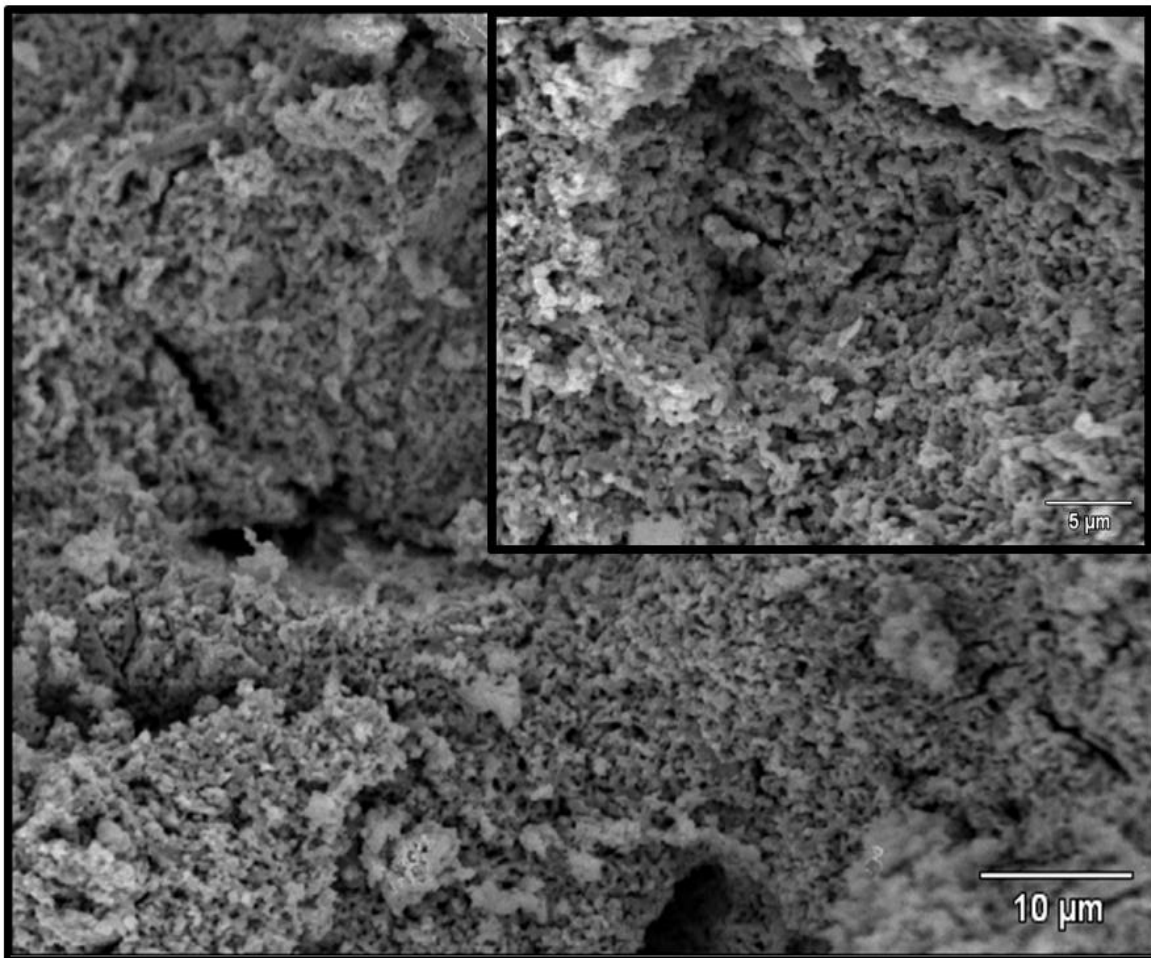


Figura 38. Imagen MEB con inserto de la sección transversal del soporte de membrana 60:40 con 15% en volumen de formador de poro sinterizado a 1050°C por 15 horas.

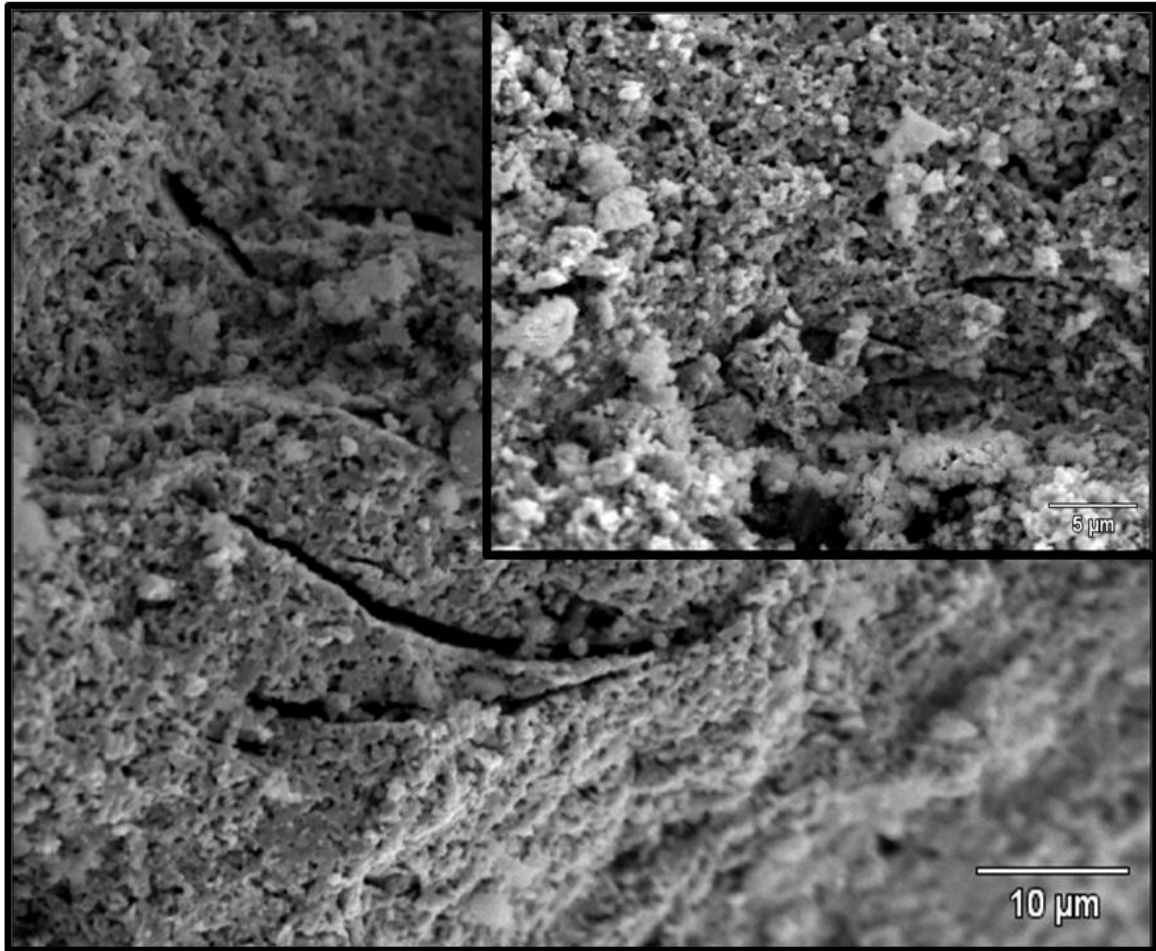


Figura 39. Imagen MEB con inserto de la sección transversal del soporte de membrana 50:50 con 15% en volumen de formador de poro sinterizado a 1050°C por 15 horas.

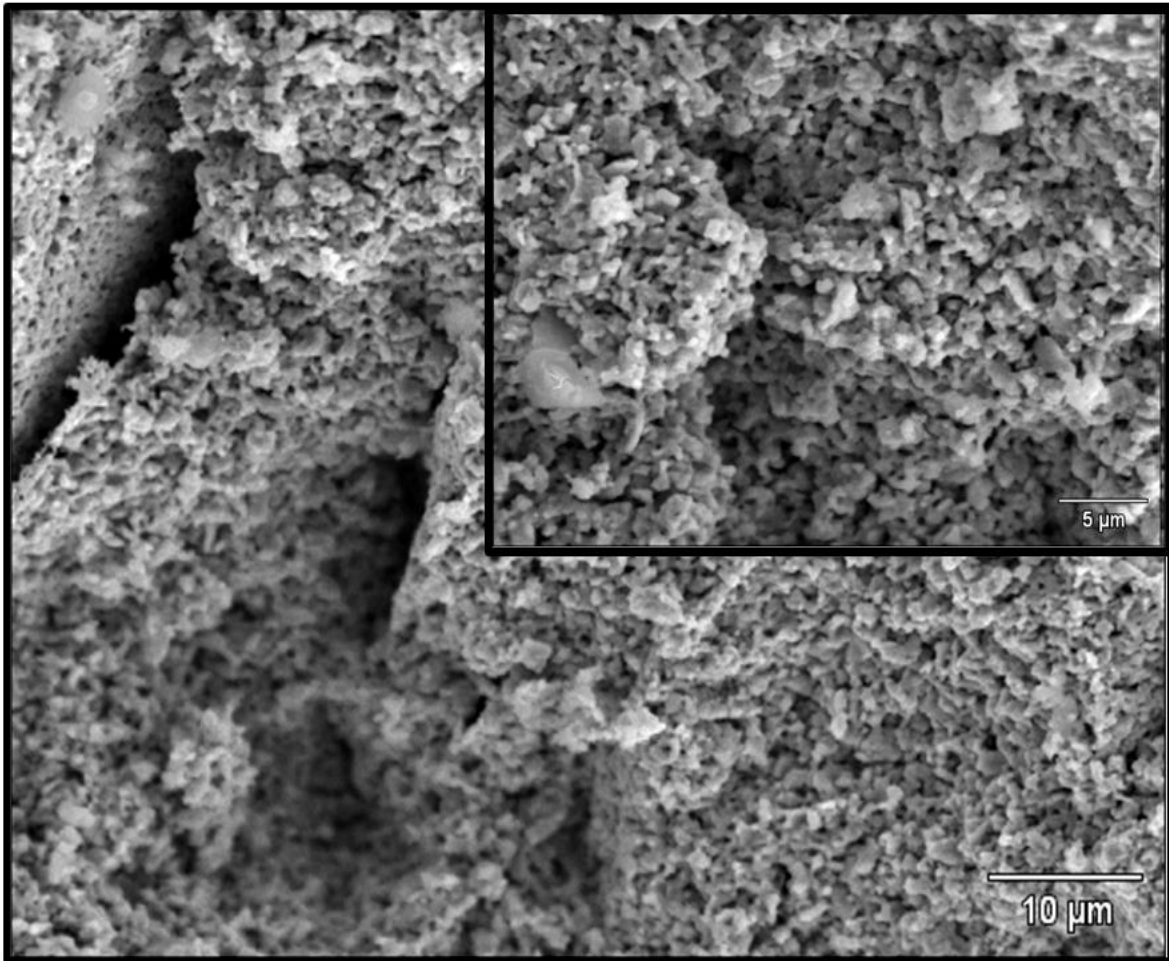


Figura 40. Imagen MEB con inserto de la sección transversal del soporte de membrana 40:60 con 15% en volumen de formador de poro sinterizado a 1050°C por 15 horas.

Los resultados de las pruebas de permeación de Helio a temperatura ambiente en estado estacionario de los soportes de membranas se muestran en la figura 41. Los resultados indican la obtención de una microestructura porosa altamente interconectada dado que los valores de permeación son del orden de 10^{-6} a 10^{-5} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa, además, la tortuosidad que presentan los materiales es de entre 0.44 a 0.50, lo cual implica la formación de canales que transportan de manera efectiva gas de helio a través de ellos. Los resultados también indican la presencia de una fracción de volumen de poro abierto con valores de diámetro de poro de entre 78 - 147 nm. Estas características microestructurales son adecuadas para llevar a cabo la incorporación de la fase de carbonatos fundidos. La tabla 2 resume los datos adquiridos por permeación de Helio en estado estacionario de los soportes de membranas.

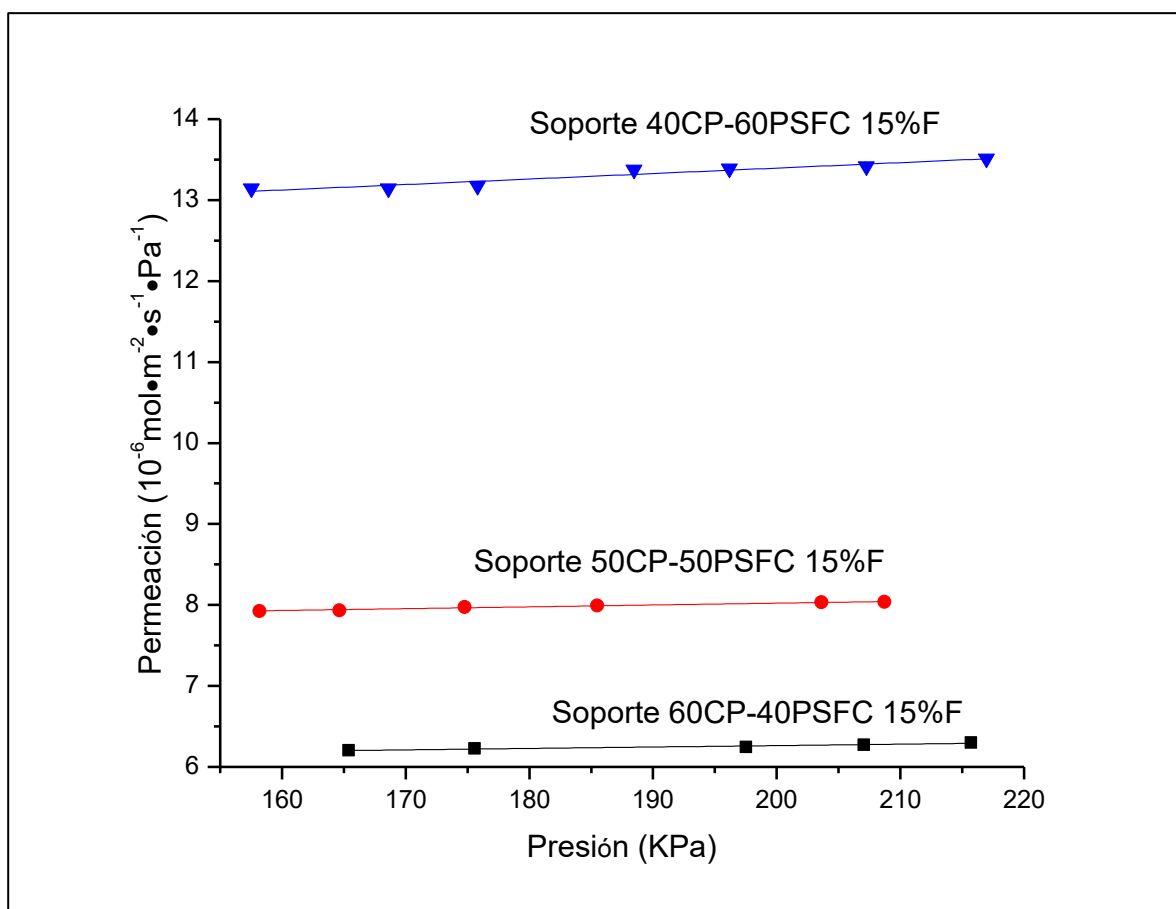


Figura 41). Permeación de Helio a temperatura ambiente en estado estacionario de los soportes de membranas de diferente composición (60:40, 50:50, 40:60).

Tabla 2. Datos adquiridos por permeación de Helio en estado estacionario de los soportes de membranas.

| Soporte | Permeación total He ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) | Diámetro de poro promedio (nm) | Relación $(\epsilon/\tau)_p$ | τ |
|--------------------|--|---------------------------------------|--|--------|
| 60CP-40PSFC | 6.24 | 78 | 0.45 | 0.50 |
| 50CP-50PSFC | 7.98 | 78 | 0.57 | 0.50 |
| 40CP-60PSFC | 13.3 | 147 | 0.48 | 0.44 |

3.3.2 Estabilidad química en CO₂ de los diferentes soportes de membranas CP-PSFC.

Como se ha mencionado, una de las propiedades más atractivas de los composites fluorita-perovskita para la fabricación de membranas, es su estabilidad química. Esta propiedad es además fundamentalmente importante para su aplicación en membranas con aplicación en la separación de CO₂. La tolerancia química hacia el CO₂ de los diferentes soportes de membranas fue determinada de manera experimental mediante exposiciones en un horno con atmosferas de 100% CO₂ por tiempos de 20 horas a temperaturas de 700-900°C. Los resultados de difracción de rayos-X (figuras 42-44) evidencian la formación de pequeñas cantidades de una fase secundaria que pudiera atribuirse a la reactividad en superficie de los materiales en los tiempos de exposición y temperaturas estudiadas. Las fases comúnmente encontradas son los carbonatos de elementos alcalinos; sin embargo, en este trabajo no fue posible identificar las nuevas fases formadas con las bases de datos consultadas. Aunado a lo anterior, no se observaron cambios significativos en las reflexiones características de las fases CP y PSFC que fueron identificadas por las cartas 43-1002 y 28-1227 correspondientemente.

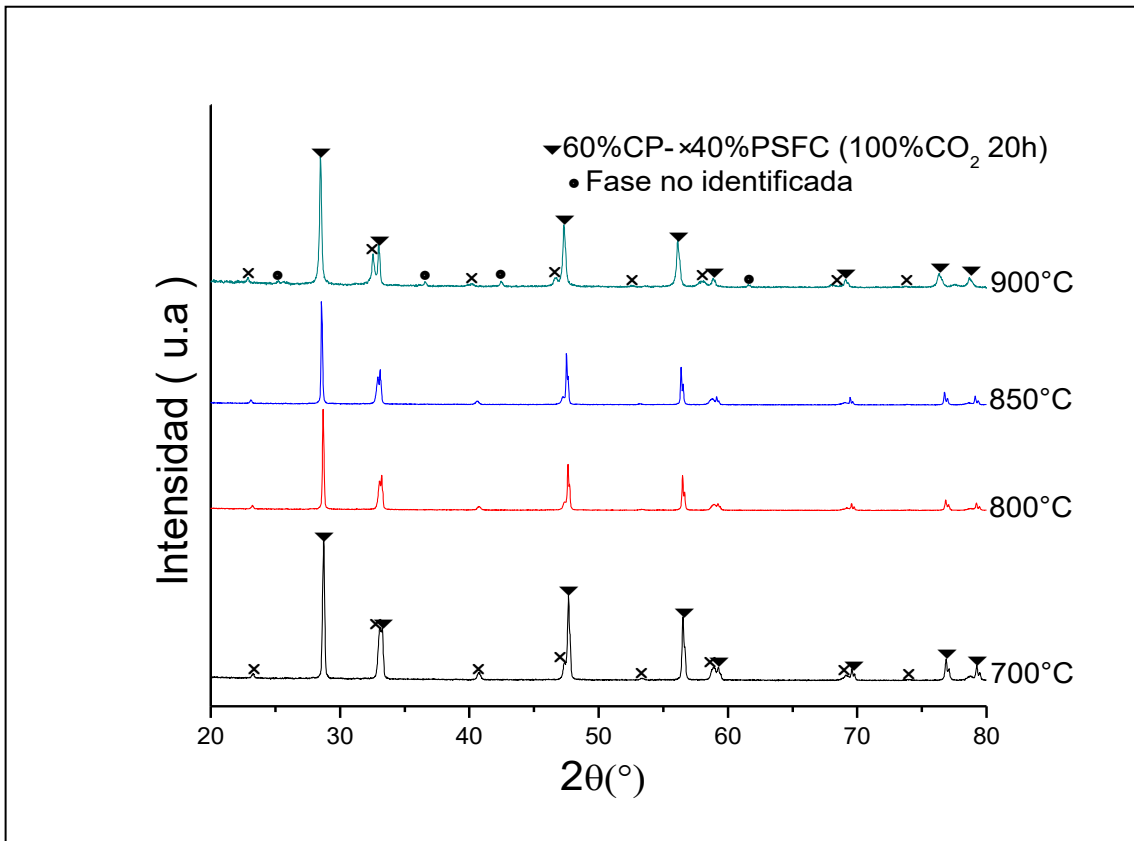


Figura 42). Patrones de difracción de soportes de membrana 60CP-40PSFC expuestos a atmosferas de 100% CO₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C.

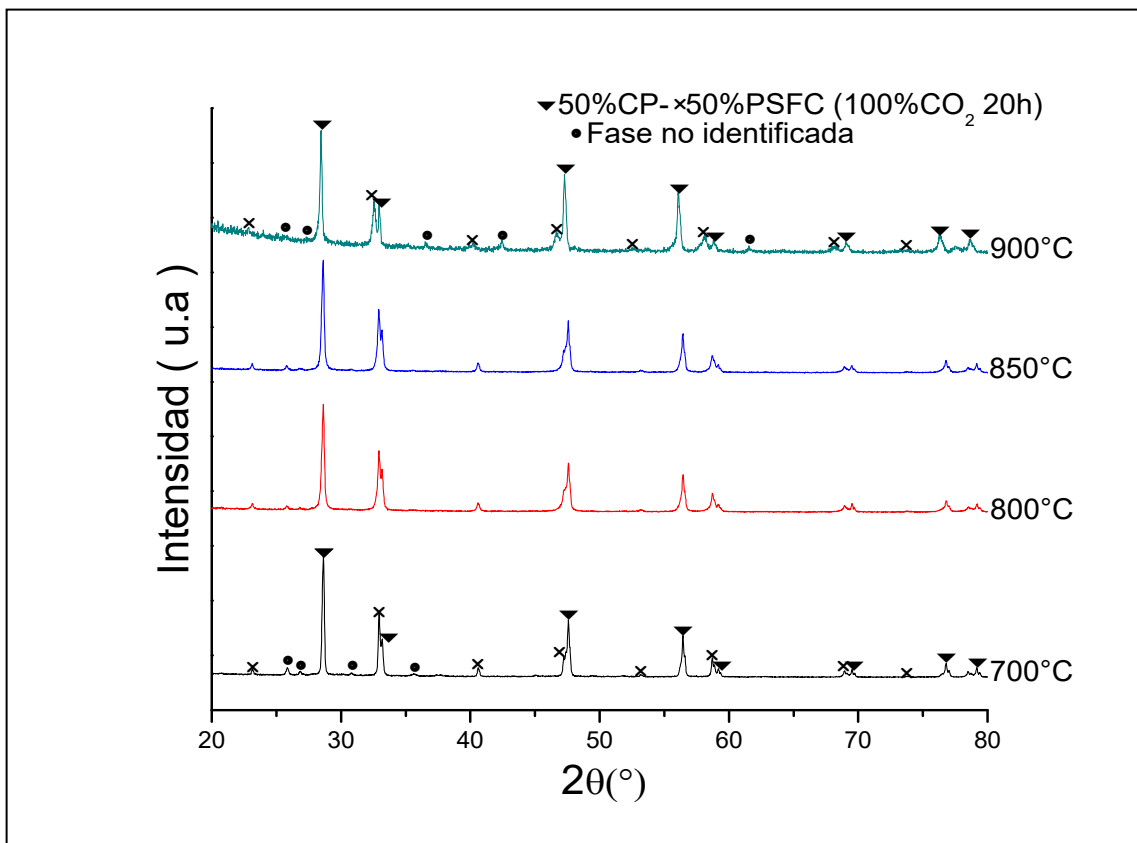


Figura 43). Patrones de difracción de soportes de membrana 50CP-50PSFC expuestos a atmosferas de 100% CO₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C.

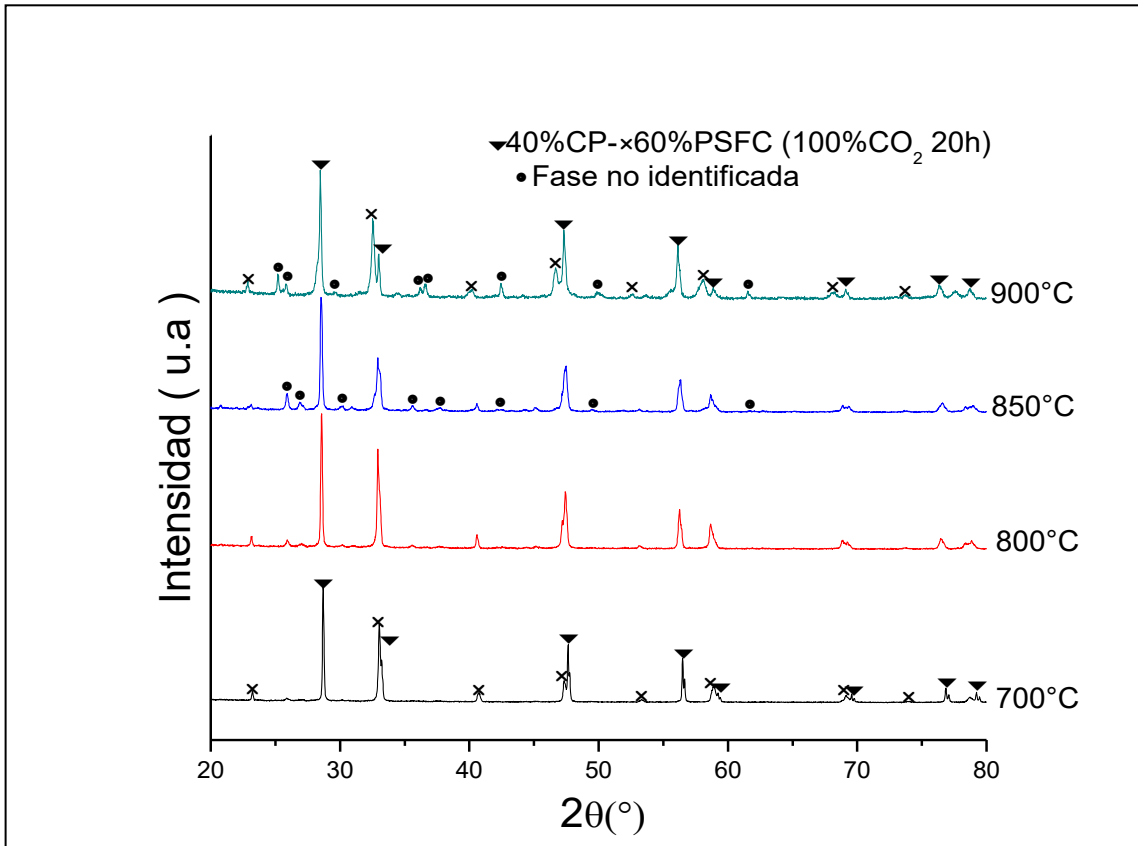


Figura 44). Patrones de difracción de soportes de membrana 40CP-60PSFC expuestos a atmosferas de 100% CO₂ por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C.

Para complementar la caracterización de las muestras expuestas a atmosferas ricas en CO_2 , e identificar las especies que no lograron ser identificadas por el análisis de difracción de rayos-X. En las figuras 45-47 se presentan los espectros IR de los diferentes soportes. Se observa que para los tres casos, bandas de baja intensidad (señaladas con líneas punteadas de color negro) alrededor de 702 cm^{-1} y 871 cm^{-1} , las cuales se atribuyen la formación de especies de carbonatos de estroncio que son promovidas con mayor intensidad cuando los soportes se encuentran a 900°C , debido a que especies tales como SrCO_3 , CoCO_3 y PrCO_3 por lo general son especies termodinámicamente estables; susceptibles a originarse cuando materiales de perovskitas base estroncio-cobalto-Praseodimio se encuentran en contacto con atmosferas de CO_2 en ciertos intervalos de temperatura.

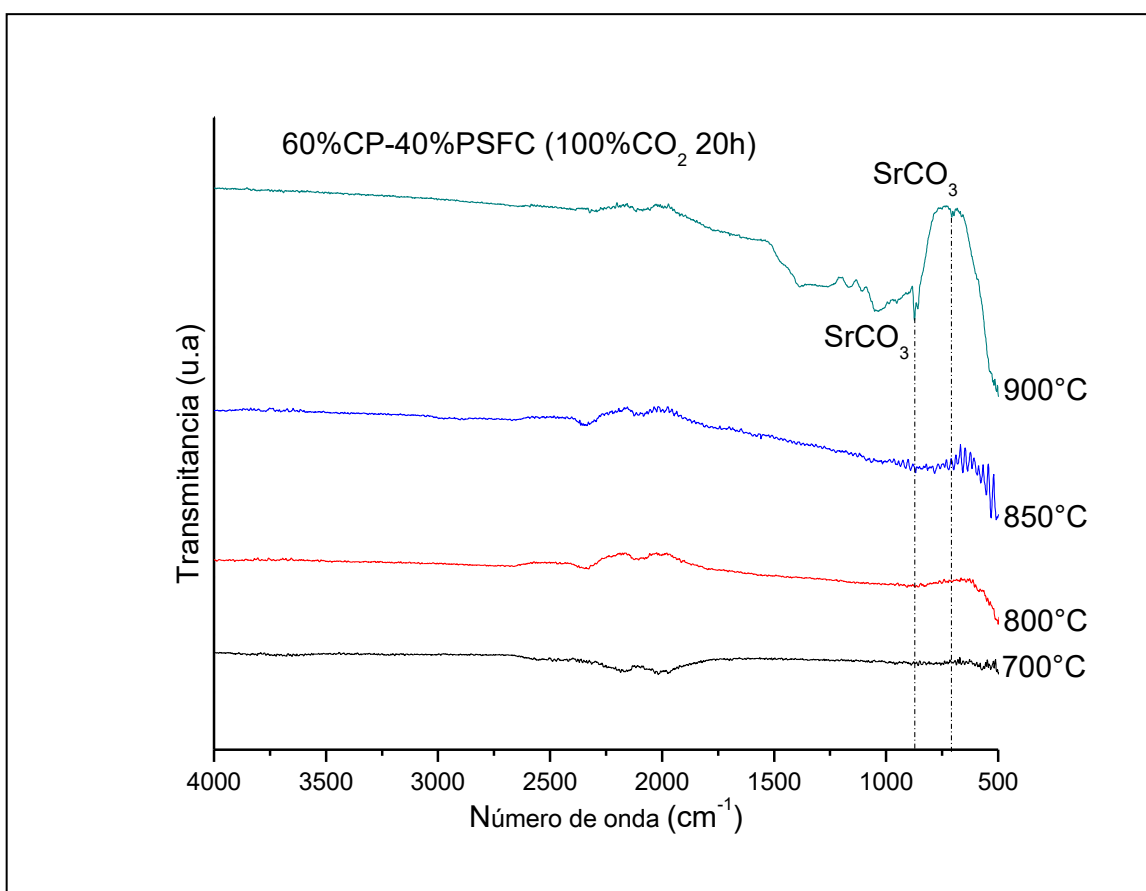


Figura 45. Espectros IR con longitud de onda de 500 a 4000cm^{-1} de los soportes 60CP-40PSFC expuestos a una atmosfera de $100\% \text{CO}_2$ por 20 horas a temperaturas de 700 , 800 , 850 y 900°C .

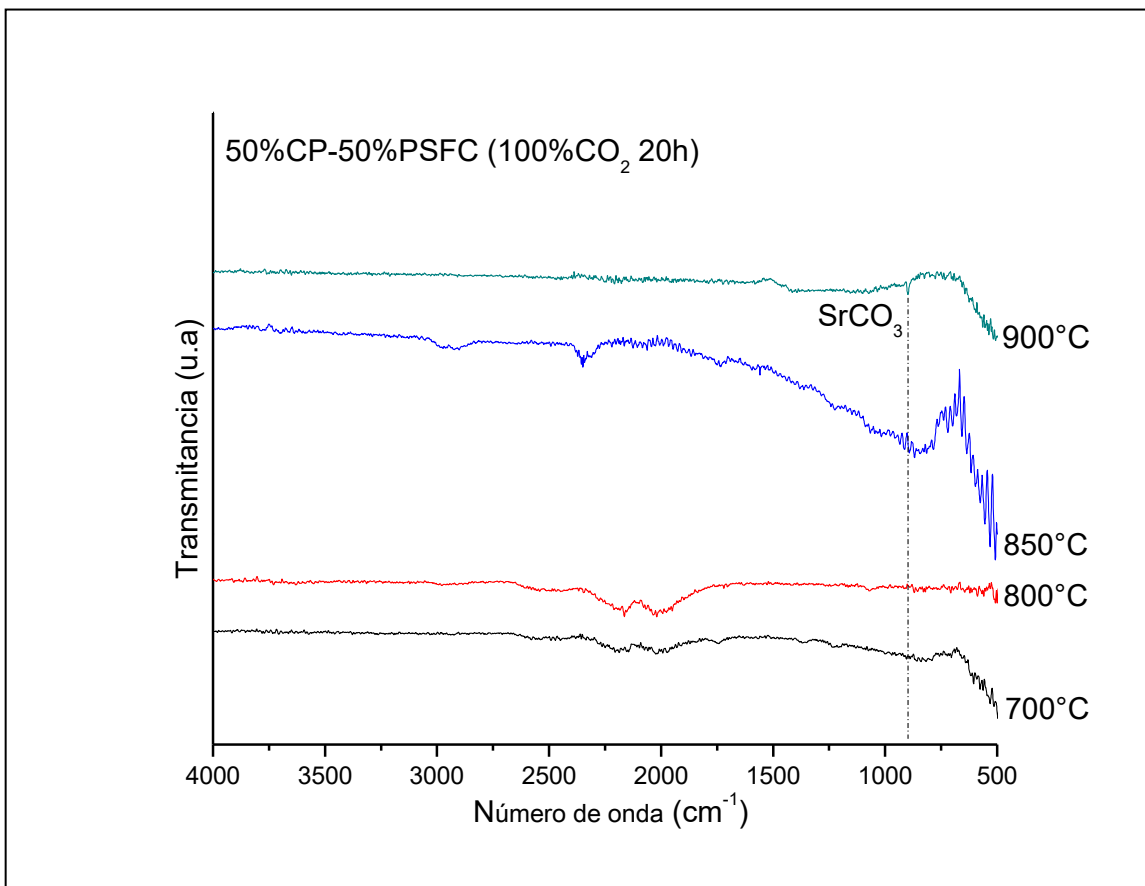


Figura 46. Espectros IR con longitud de onda de 500 a 4000 cm^{-1} de los soportes 50CP-50PSFC expuestos a una atmosfera de 100% CO_2 por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C.

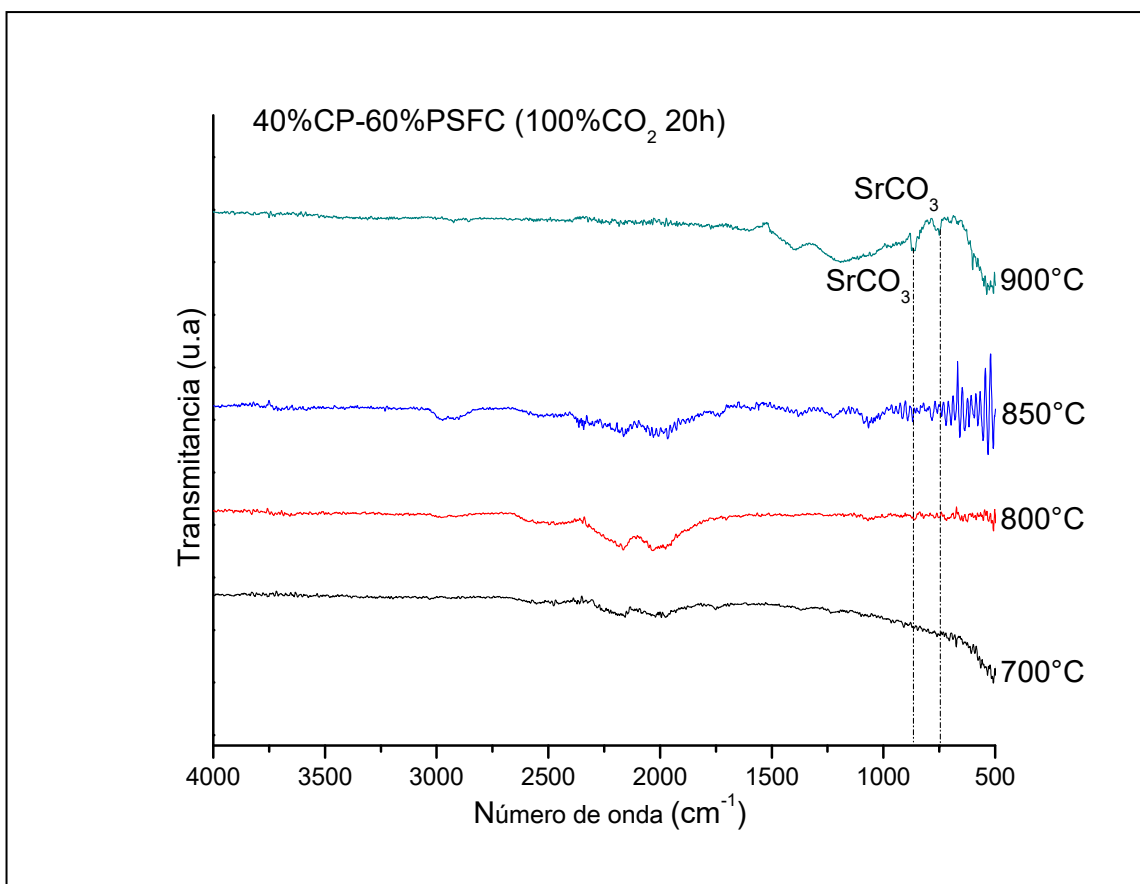


Figura 47. Espectros IR con longitud de onda de 500 a 4000 cm^{-1} de los soportes 40CP-60PSFC expuestos a una atmosfera de 100% CO_2 por 20 horas a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C.

3.3.3 Pruebas de mojabilidad de los soportes de membranas CP-PSFC mediante medición de ángulo de contacto.

Las propiedades de mojabilidad con carbonatos fundidos en la superficie de los soportes CP-PSFC son de especial interés, ya que de estas depende la capacidad del soporte para alojar eficientemente la fase de carbonatos, especialmente a altas temperaturas, en las cuales se encuentran como una fase líquida. Las pruebas fueron realizadas a través de mediciones cualitativas de ángulo de contacto usando el método tangencial descrito por el capítulo 2. Las mediciones fueron comparadas con materiales cerámicos que han sido previamente estudiados para la fabricación de membranas bifásicas cerámico-carbonato base $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ (BYS)¹²⁷. Este material se usó de referencia ya que no presenta buenas propiedades de mojabilidad con carbonatos fundidos. En las figuras 48 y 49 se representan de manera esquemática la medición cualitativa de ángulo de contacto realizado a soportes cerámicos base BYS y CP-PSFC, demostrando que las propiedades de mojabilidad se comporta de manera diferente ya que el carbonato fundido al entrar en contacto con el soporte cerámico BYS no se expande por completo formando un perfil en forma de gota con un ángulo de 70° , mientras que el carbonato fundido con el soporte cerámico CP-PSFC se esparce sobre la superficie obteniendo un ángulo de contacto de 24° asegurando de esta manera que para los soportes de membranas CP-PSFC se obtendrá una completa incorporación de la fase de carbonatos en la fracción de volumen de poro que conforman los soportes.

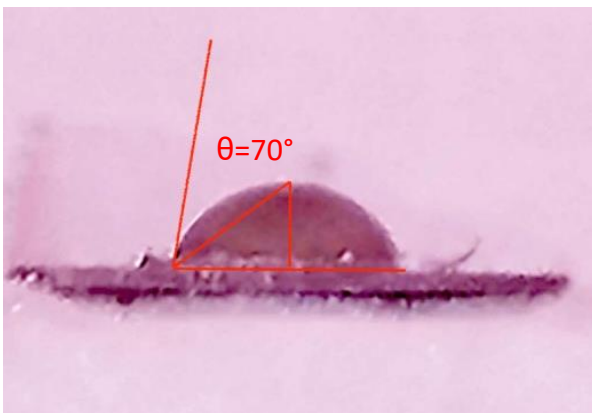


Figura 48. Soporte cerámico $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$.

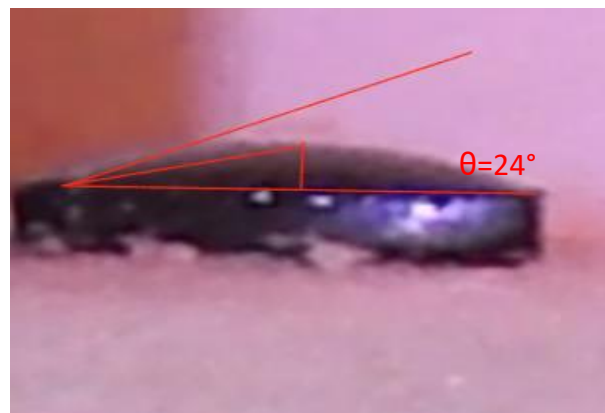


Figura 49. Soporte cerámico $(\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2/\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$

3.3.4 Infiltración de los diferentes soportes CP-PSFC con carbonatos fundidos de Li/Na/K.

La incorporación de la fase de carbonatos fundidos en los diferentes soportes de membranas CP-PSFC; y entonces, la formación de las membranas densas, fue analizada por microscopía electrónica de barrido. La figura 50 correspondiente a imágenes por electrones secundarios y en modo composicional, muestra la microestructura obtenida en las membranas bifásicas cerámico-carbonato. Se observa que la fracción de volumen de poro de los soportes porosos fue ocupada por la fase de carbonatos. En la imagen, se distinguen claramente zonas oscuras altamente densas pertenecientes a los carbonatos infiltrados, las cuales contrastan con zonas blancas brillantes pertenecientes a la fase cerámica.

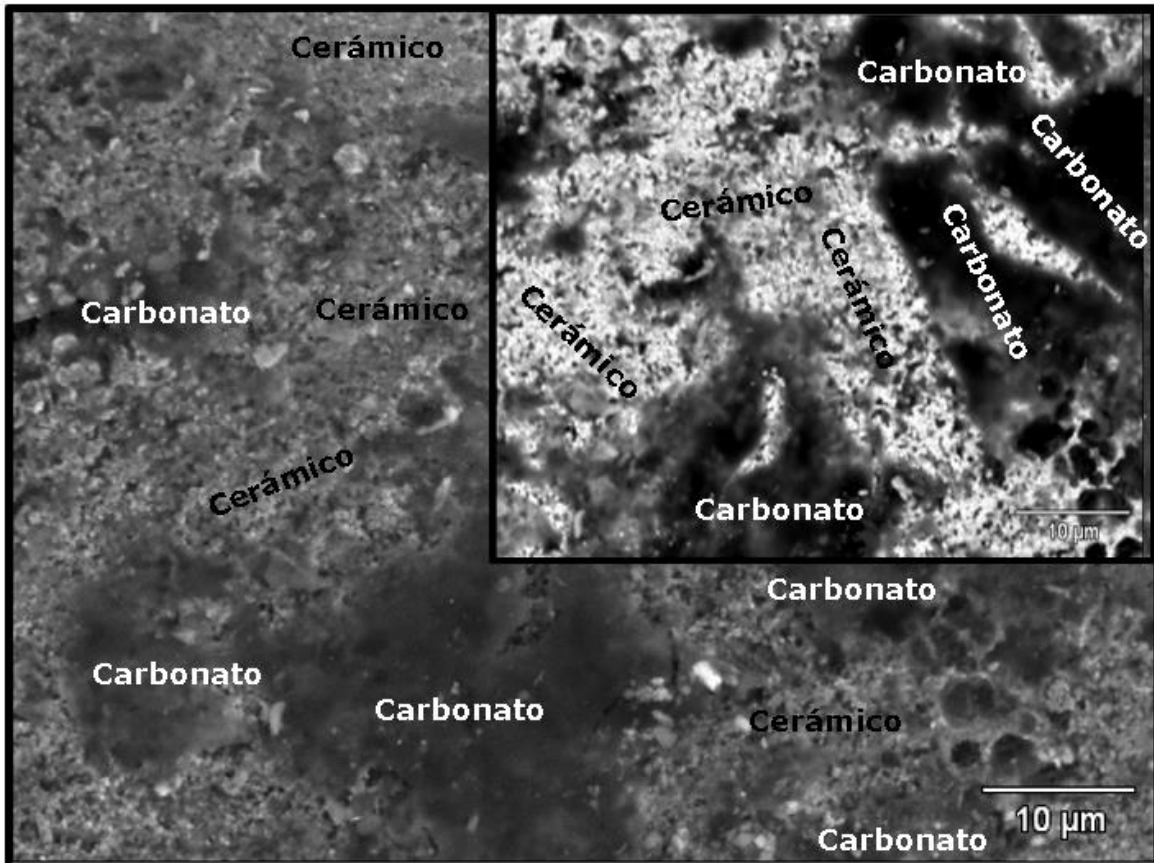


Figura 50. Imagen MEB obtenida por electrones secundarios de membrana densa bifásica cerámico-carbonato con inserto de imagen obtenida en modo composicional mostrando la fase de carbonatos impregnados.

La correcta infiltración de la fase de carbonatos fundidos en los soportes porosos, así como la obtención de membranas cerámico-carbonato libres de defectos fue ratificada mediante pruebas de permeación de Helio en estado no estacionario. En la figura 51 se observa que, en los gráficos de presión de gas permeado con respecto del tiempo obtenidos por la permeación de Helio en estado no estacionario, los valores obtenidos de permeación de Helio en las membranas cerámico-carbonato presentan valores de entre 0.14E^{-10} a 0.74E^{-10} $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. La significativa disminución en los valores de permeación de Helio con respecto a los valores de permeación presentados por los soportes porosos (7.98E^{-6} - 1.33E^{-5} $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) se debe a la completa integración de la fase de carbonatos en los soportes CP-PSFC. La permeación remanente en las membranas cerámico-carbonato es ocasionada por flujo de Knudsen que es promovido cuando la fase de carbonatos es enfriada dado que los carbonatos sufren un proceso de contracción dejando pequeños espacios en los poros por donde el gas puede ser permeado, pero sin embargo al ser calentados sufren una expansión ocupando completamente los espacios en los poros. Es decir, se espera que los valores de permeación de He disminuyan aun más en las condiciones de operación de la membrana.

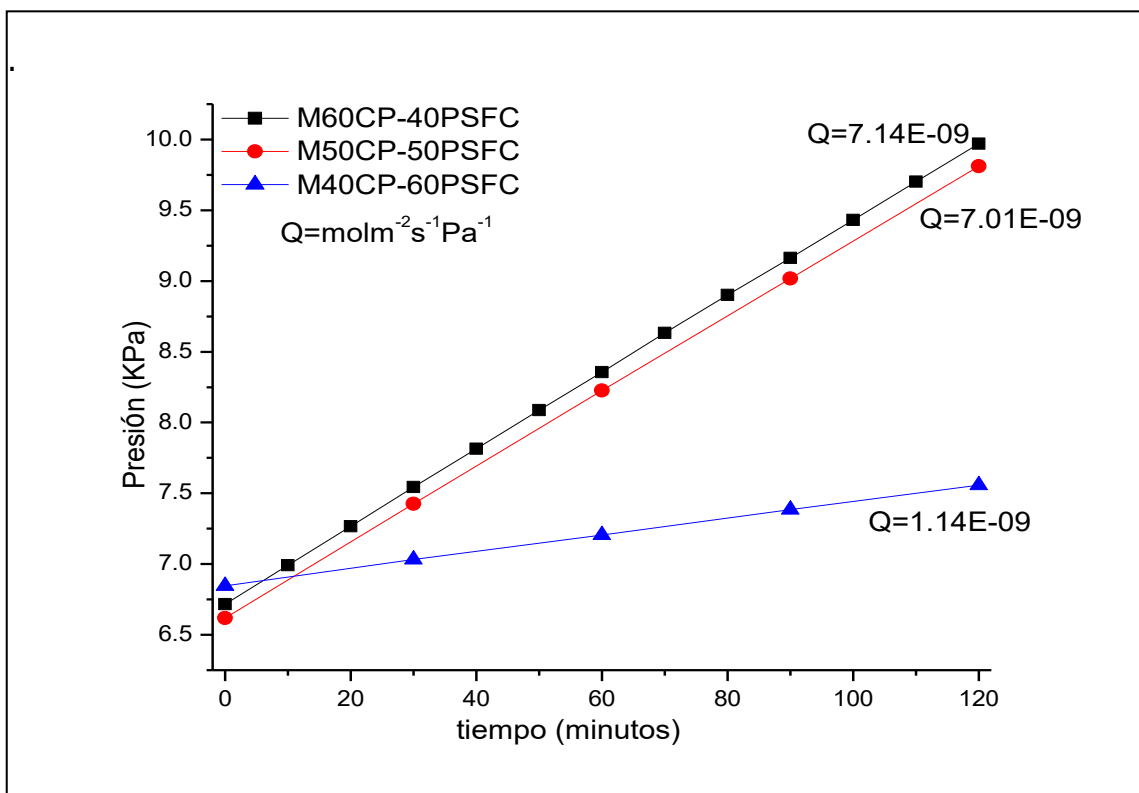


Figura 51. Gráficos de presión de gas permeado con respecto del tiempo obtenidos por la permeación de Helio en estado no estacionario de las membranas cerámico-carbonato CP-PSFC. 68

3.4 Evaluación de las propiedades de permeación de CO₂ de las membranas cerámico-carbonato.

3.4.1 Obtención de las condiciones de sellado.

Las condiciones de sellado a altas temperaturas de las membranas cerámico-carbonato fueron realizadas con el uso de anillos de plata (99% pureza) bajo atmosferas de trabajo de 85% aire/15%CO₂ y 100% Argón como gas acarreador de especies permeadas. Para obtener información sobre la temperatura óptima de sellado se le realizó un análisis térmico ATD al sello. En la figura 52 se observa que, en el intervalo de medición de 43°C a 1000°C con atmosferas de aire, a aproximadamente 950°C se suscita un evento de tipo endotérmico que es atribuido a cambios en el estado. La línea punteada señala el evento perteneciente a la fusión del material alrededor 950°C, permitiendo de este modo hacer pruebas de sellado de membranas cerámico-carbonato a 940°C.

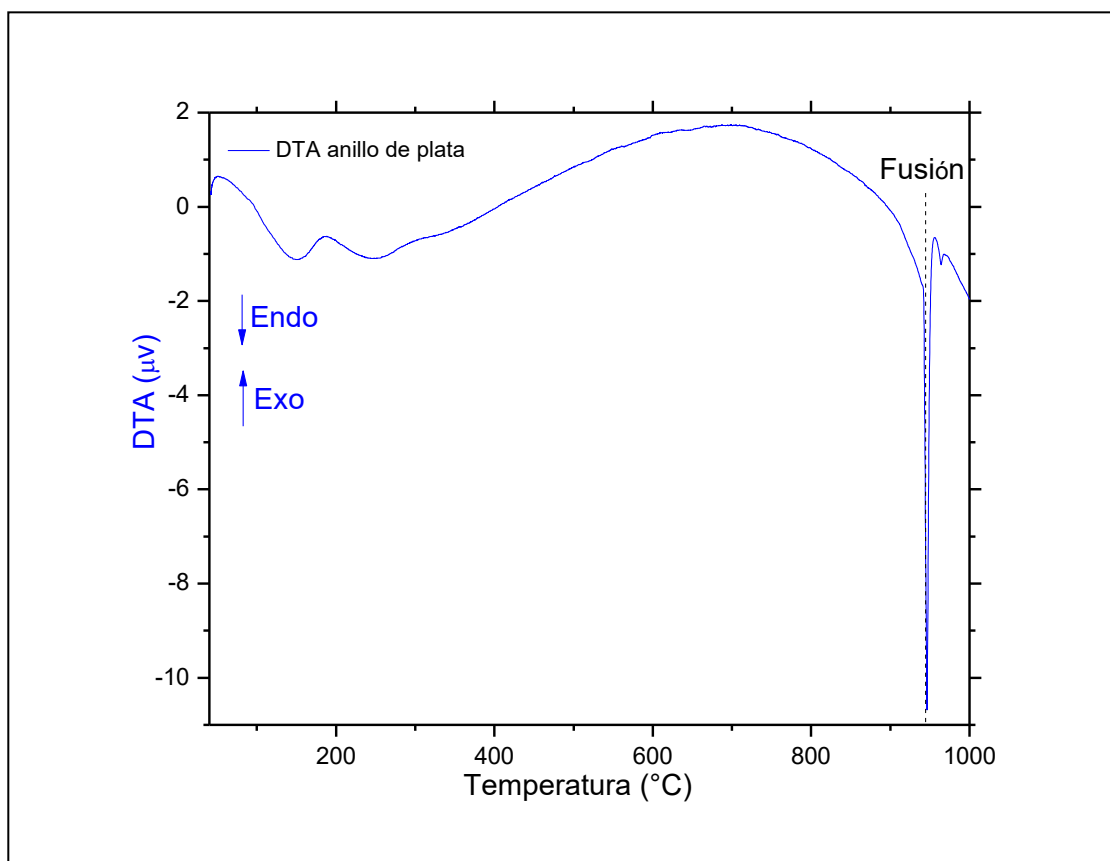


Figura 52. Análisis térmico ATD anillo de plata que fue usada como sello abarcando un intervalo de medición de 43°C a 1000°C con atmosfera de aire.

Un segundo tipo de sellado que se evaluó fue el uso de sellos base cerámico. En este caso se prepararon mezclas de polvo cerámico sinterizado perteneciente al material que integran las membranas, vidrio Pyrex molido y aluminato de sodio ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$) empleando relaciones en por ciento peso de los componentes de 40, 50 y 10 respectivamente. En el presente estudio se realizaron pruebas de sellado en las membranas cerámico-carbonato, percatándose que usar sello cerámico a 950°C se promueve la fuga de Nitrógeno durante la evaluación de las membranas. La figura 53 a) y 53 b) muestra los cromatogramas obtenidos en las pruebas de sellado de las membranas cerámico-carbonato a 950°C empleando anillos de plata (53 a) y usando sellos cerámicos (53 b).

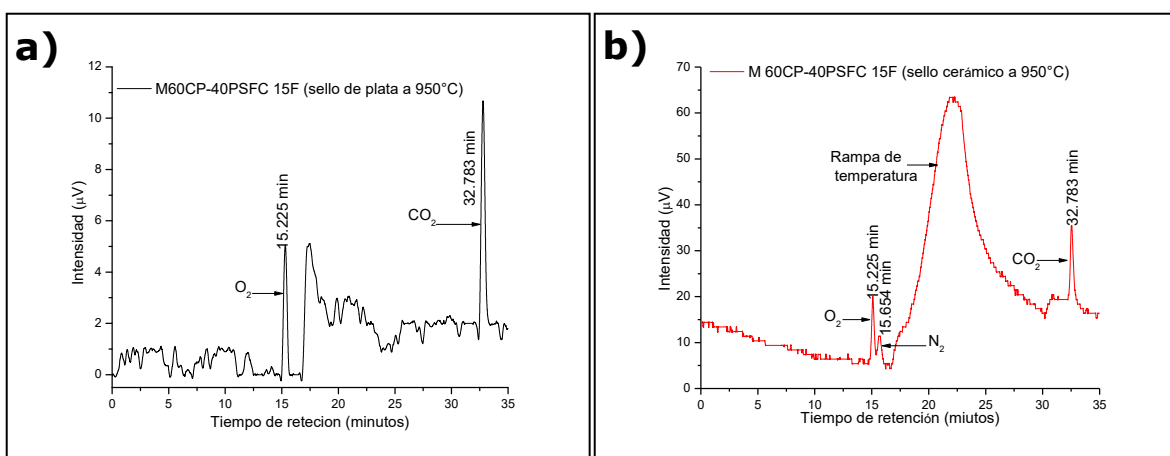


Figura 53. a) Cromatograma obtenido en la prueba de sellado de membranas cerámico-carbonato a 950°C empleando anillos de plata, b) Cromatograma obtenido en la prueba de sellado de membranas cerámico-carbonato a 950°C usando sellos cerámicos.

Los cromatogramas presentados con anterioridad demuestran que con el uso de sellos de plata durante la prueba a 950°C solamente se detectan picos de O₂ y CO₂ que son separados selectivamente por las membranas cerámico-carbonato con un tiempo de retención de 15.225 min y 32.783 min respectivamente. El usar sellos cerámicos durante la evaluación de las membranas a altas temperaturas implica que estas últimas no se logren sellar permitiendo el paso por fuga de otros gases tales como nitrógeno que es localizado en tiempos de retención de 15.634 min (muy cercano a la señal de oxígeno). En los casos en los que se presenta fuga a través de sello, los flujos de permeación son corregidos empleando la ecuación 21 que sirve para calcular la presencia de nitrógeno suponiendo que la difusión de fugas sea mediante difusión de Knudsen.

$$J_{N_2 \text{ fuga}} = \left(\frac{C_{N_2}}{1 - C_{CO_2} - C_{O_2} - C_{N_2}} \right) \times \frac{Q}{S} \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde C_{N₂}, C_{CO₂} y C_{O₂} son las concentraciones medidas de N₂ por fuga, CO₂ total y O₂ total respectivamente y los cuales van a ser descritos más adelante. Q corresponde a la velocidad de flujo del gas acarreador de especies permeadas (Argón), y S es el valor de área de la membrana.

3.5 Efecto de la temperatura en las propiedades de permeación de las membranas cerámico-carbonato CP-PSFC.

Las propiedades de separación de gases a altas temperaturas con el uso de membranas bifásicas densas cerámico-carbonato se encuentran relacionadas por la permeación y la selectividad, definiendo la permeación de una especie de gas en términos del flujo estacionario y la fuerza impulsora de presión normalizada por espesor, mientras que la selectividad entre dos componentes (A y B) en una mezcla de gases es expresada en términos de un factor de separación a que es expresado por la ecuación 22.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad \text{Ec. (22)}$$

La permeación selectiva de CO₂ y O₂ en las membranas densas cerámico carbonato dependen de características microestructurales tales como la fracción de porosidad, la interconectividad y tortuosidad de poros puesto que con ello se promueve la conductividad de la fase cerámica y de la fase de carbonatos fundidos, siendo esta última de suma importancia para determinar la permeación de CO₂. En el modelo descrito para calcular el flujo de permeación de CO₂ a través de las membranas bifásicas cerámico carbonato (ecuación 23) el incrementar la presión parcial de CO₂ en el lado de alimentación de las membranas, origina que la presión parcial de CO₂ en el lado permeado incremente, siendo proporcional las presiones parciales de CO₂ alimentado-permeado al espesor de las membranas y al coeficiente de permeación el cual está determinado por la relación que hay entre el factor geométrico de los poros con las conductividades de los carbonatos en la fase de carbonatos y las conductividad de la fase cerámica. La ecuación 23 describe el flujo de permeación de CO₂ a través de las membranas bifásicas cerámico carbonato.

$$J_{CO_2} = \frac{\alpha RT}{4F^2 L} \ln \left(\frac{P' CO_2}{P'' CO_2} \right) \quad \text{Ec. (23)}$$

Donde R pertenece a la constante de los gases ideales, T la temperatura del sistema, F la constante de Faraday, L representa el espesor de la membrana, P' expresa la presión parcial del CO₂ alimentado, P'' corresponde a la presión parcial de CO₂ permeado y α el coeficiente de permeación (denominado como conductancia total) que está dado por la siguiente ecuación.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \rho \sigma c \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) s \sigma i}{\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \rho \sigma c + \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) s \sigma i} \quad \text{Ec. (24)}$$

Representando $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \rho \sigma c$ la relación porosidad/factor tortuoso de los poros que ocupan la fase carbonatos con la conductividad de carbonatos en la fase carbonatos, $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) s \sigma i$ la correlación porosidad/factor tortuoso de los poros de la fase cerámica y conductividad iónica de la fase cerámica.

En la figura 54 se muestra la permeación de CO₂ en función de la temperatura para las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato CP-PSFC con espesores de 1 mm. Como se mencionó el sistema fue alimentado por una mezcla de gas 85% aire/15%CO₂ y 100% Argón como gas acarreador. Se observa que evaluar las membranas en un intervalo de temperatura de entre 850 a 950°C, al estar involucrados los procesos difusivos de especies iónicas a través del volumen de la membranas, entonces el mecanismo que presentan las membranas bifásicas es activado térmicamente promoviendo de esta manera incrementos en los flujos de permeación del orden de 6.04E⁻⁸ a 4.99E⁻⁷ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹. Además las membranas presentan valores altos de selectividad; el coeficiente de separación α_{CO₂/N₂} van de entre 150 a 1015. La tabla 3 resume los valores de permeación de CO₂, los factores de separación α_{CO₂/N₂}, así como las energías de activación que presentan las membranas cerámico-carbonato CP-PSFC para promover la difusión de CO₂ a altas temperaturas. Los valores de energía de activación se obtuvieron graficando ln(JO₂) contra

1/temperatura (°K), usando una regresión lineal a través de la ecuación de Arrhenius (ecuación 25). Los datos son mostrados por la figura 55.

Donde J_{CO_2} representa la permeación de CO_2 experimental, E_a la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura del sistema.

$$J_{CO_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ Ec. (25)}$$

Es importante mencionar que los valores de la energía de activación son similares a los reportados para la permeación de ión oxígeno a través de membranas bifásicas fluorita-perovskita^{14,145} Al igual que en otros trabajos se puede asumir que es entonces la difusión de iones oxígeno, la etapa limitante en el proceso completo.

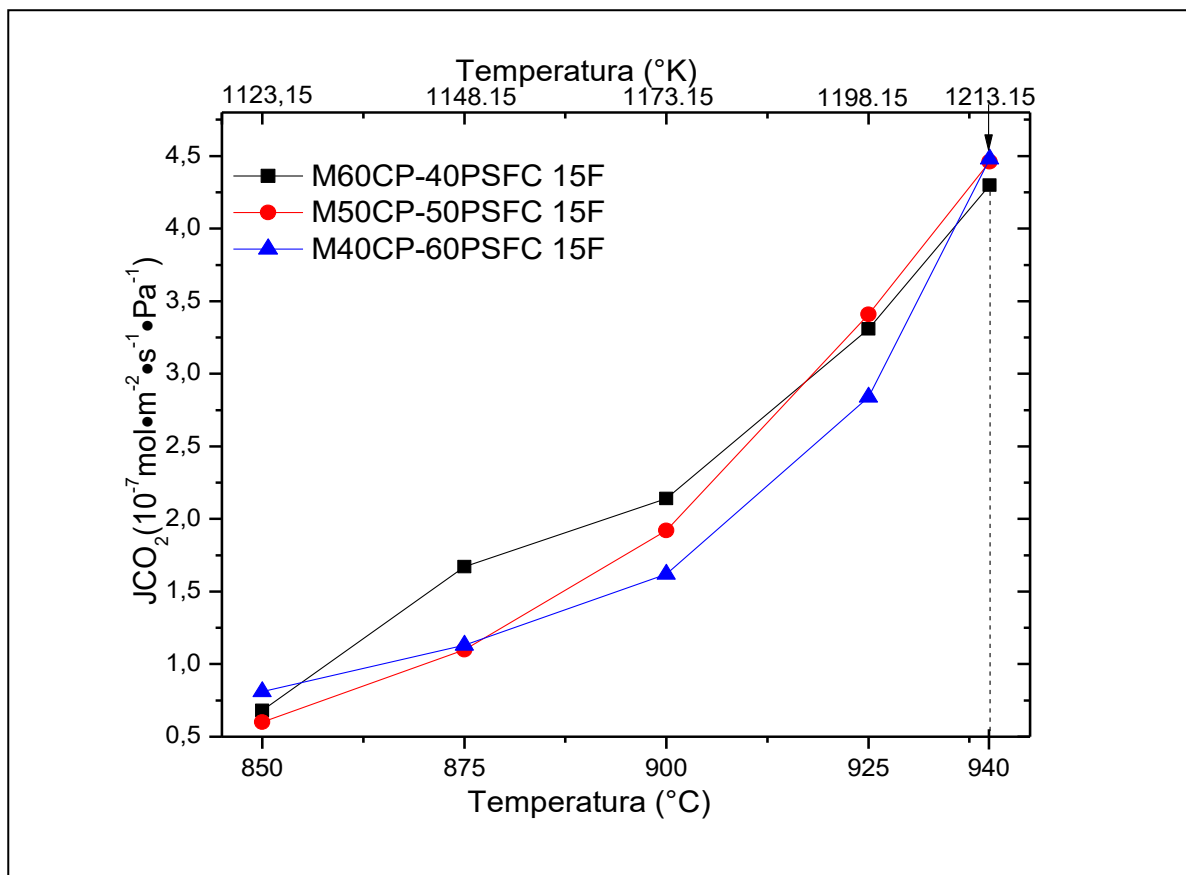


Figura 54. Permeación de CO_2 en función de la temperatura para las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato CP-PSFC con espesores de 1 mm.

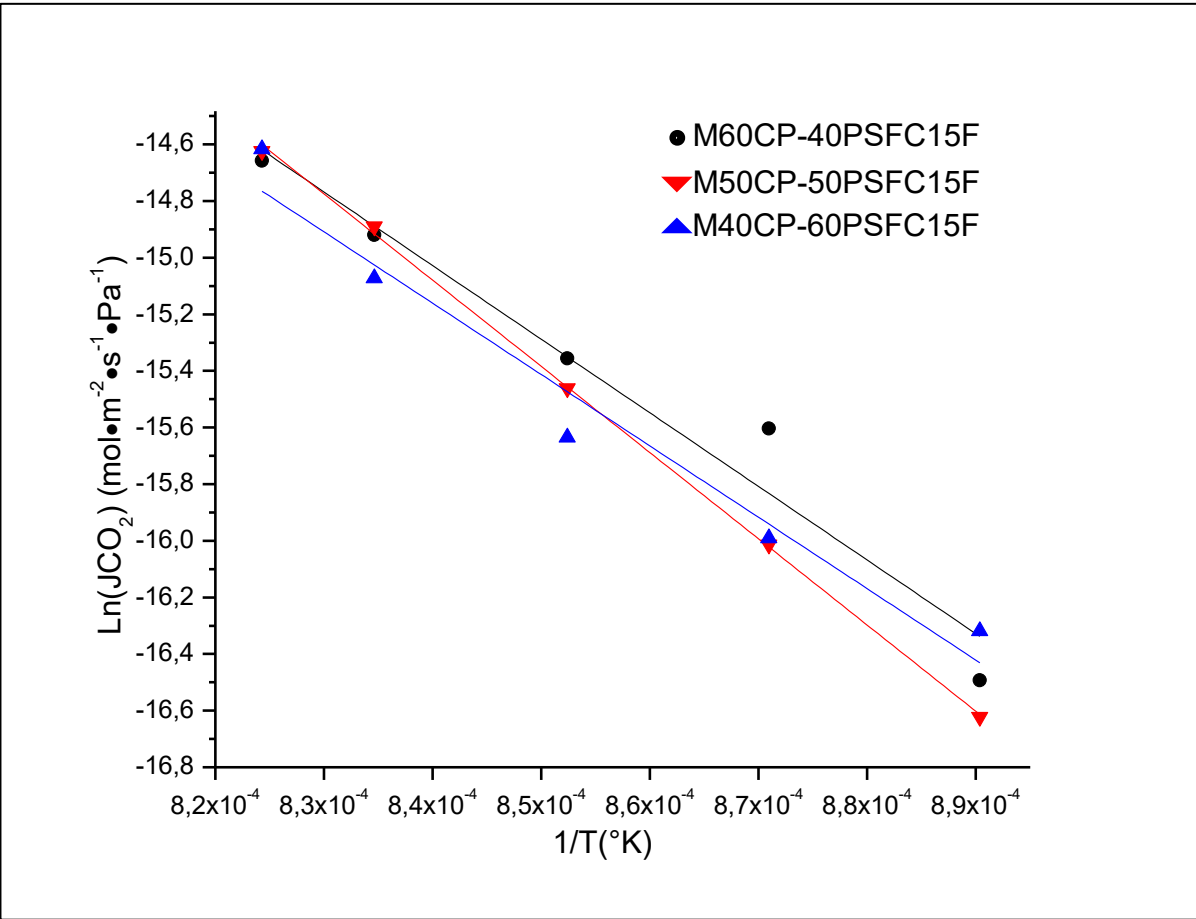
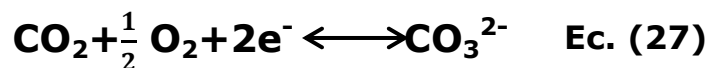
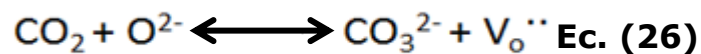


Figura 55. Regresión lineal de la permeación de CO₂ en función de la temperatura (ln (JO₂) vs 1/temperatura (°K)) de las membranas cerámico-carbonato.

Tabla 3. Valores de permeación de CO₂ y de energías de activación para promover la difusión de CO₂ en las membranas cerámico-carbonato a altas temperaturas.

| Membrana | Temperatura (°C) | Permeación CO ₂ (mLcm ⁻² min ⁻¹) | Permeación CO ₂ (molm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) X10 ⁻⁷ | Selectividad (αCO ₂ /N ₂) | Ea (KJ mol ⁻¹) |
|--------------------|------------------|--|---|--|----------------------------|
| 60CP-40PSFC | 850 | 0.10 | 0.68 | 165 | 216 |
| | 875 | 0.24 | 1.67 | 398 | |
| | 900 | 0.31 | 2.14 | 508 | |
| | 925 | 0.47 | 3.31 | 766 | |
| | 940 | 0.59 | 4.31 | 968 | |
| 50CP-50PSFC | 850 | 0.09 | 0.6 | 150 | 253 |
| | 875 | 0.17 | 1.11 | 276 | |
| | 900 | 0.27 | 1.93 | 348 | |
| | 925 | 0.49 | 3.42 | 781 | |
| | 940 | 0.62 | 4.46 | 991 | |
| 40CP-60PSFC | 850 | 0.12 | 0.81 | 206 | 209 |
| | 875 | 0.17 | 1.13 | 673 | |
| | 900 | 0.24 | 1.62 | 395 | |
| | 925 | 0.42 | 2.84 | 673 | |
| | 940 | 0.63 | 4.49 | 1015 | |

Durante la evaluación de la permeación a altas temperaturas de las membranas cerámico-carbonato se demostró que sus constituyentes conforman un material percolativo. Esta característica es especialmente importante pues determina la efectividad del sistema composito fluorita-perovskita y el transporte efectivo de especies en el volumen del material. La permeación de oxígeno en el caso de las composiciones con menor contenido de fase perovskita indica que las fases están distribuidas de manera continua. De hecho, es la presencia de una conducción continúa de electrones a través de la membrana, promueven la separación selectiva de O₂. En la figura 56 se observa que el comportamiento de la permeación de oxígeno en función de la temperatura en las membranas presenta incrementos en los flujos de permeación de 1.92E⁻⁰⁸ a 2.18E⁻⁰⁷ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹. En este caso, los valores de selectividad van de 48 a 511. Considerando que los datos obtenidos para la permeación de oxígeno a altas temperaturas, representan la mitad de los valores que se presentan para la separación de CO₂, los resultados obtenidos sugieren que en el mecanismo de separación se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Como se puede observarse la ecuación 26 representa el mecanismo de transporte de una membrana densa cerámico-carbonato en donde la fase cerámica constituye un conductor iónico puro. Es decir dicha reacción involucra los iones oxígeno que constituyen la red de la fase cerámica (fluorita), mientras que en la reacción 27 está involucrada la transferencia de electrones de la fase perovskita en el material implicando que un material cerámico de conducción mixta sea un mecanismo de separación asistido.

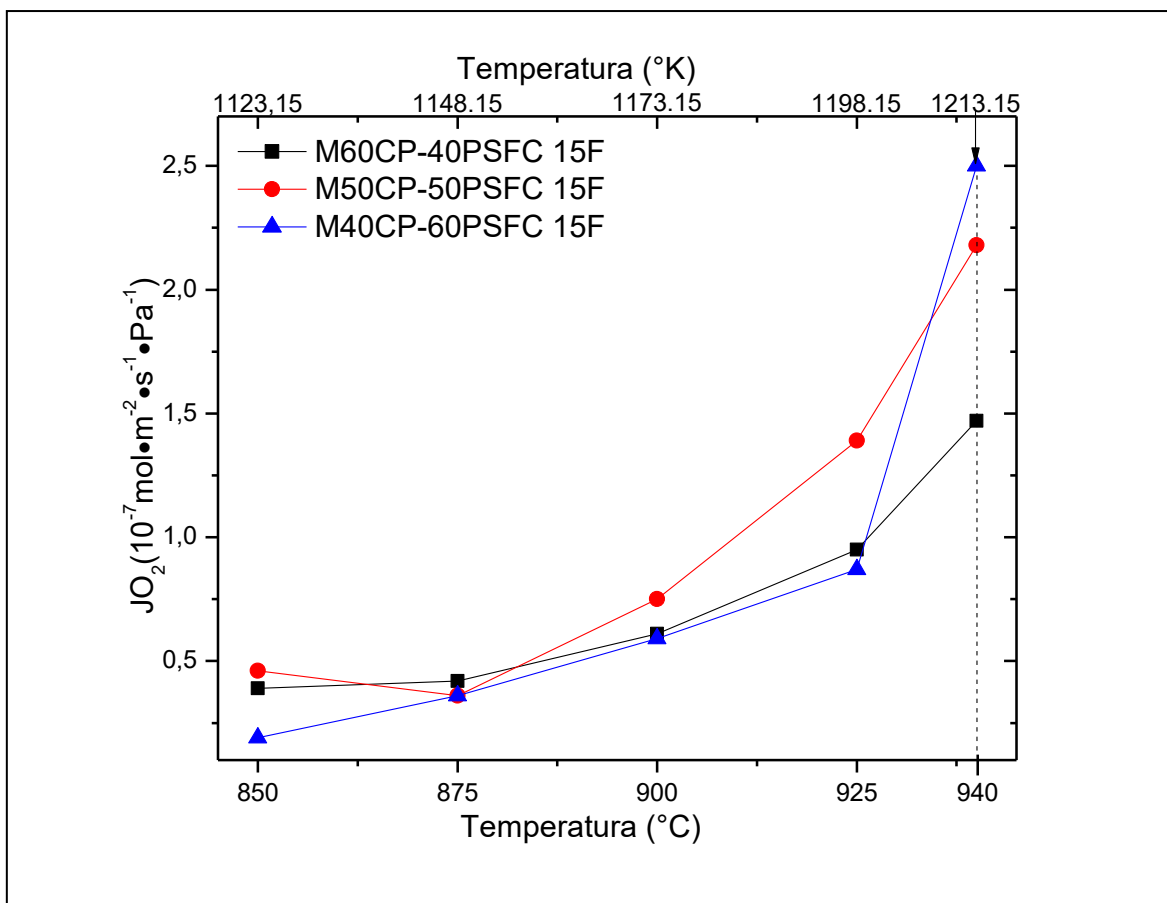


Figura 56. Comportamiento de la permeación de oxígeno en función de la temperatura en las membranas bifásicas densas cerámico-carbonato.

Por otra parte, en la figura 57 se muestran los gráficos de Arrhenius con los que se determinó la energía de activación de la difusión de oxígeno en las membranas, resumiendo los valores tanto de permeación, selectividad α_{O_2/N_2} y de energía de activación de O_2 a altas temperaturas por la tabla 4.

Las propiedades de permeación tanto de oxígeno como de CO_2 de la membrana sugieren su uso en reactores de membrana acoplados a reacciones de oxi-reformado de metano con CO_2 . En dicha reacción $CO_2 + CH_4 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ se obtiene como producto gas de síntesis, el cual es una mezcla de CO_2 , CO y H_2 que forman parte de un producto intermedio muy importante en la industria química para procesar una variedad de productos tales como metanol y amoníaco además de combustibles sintéticos.

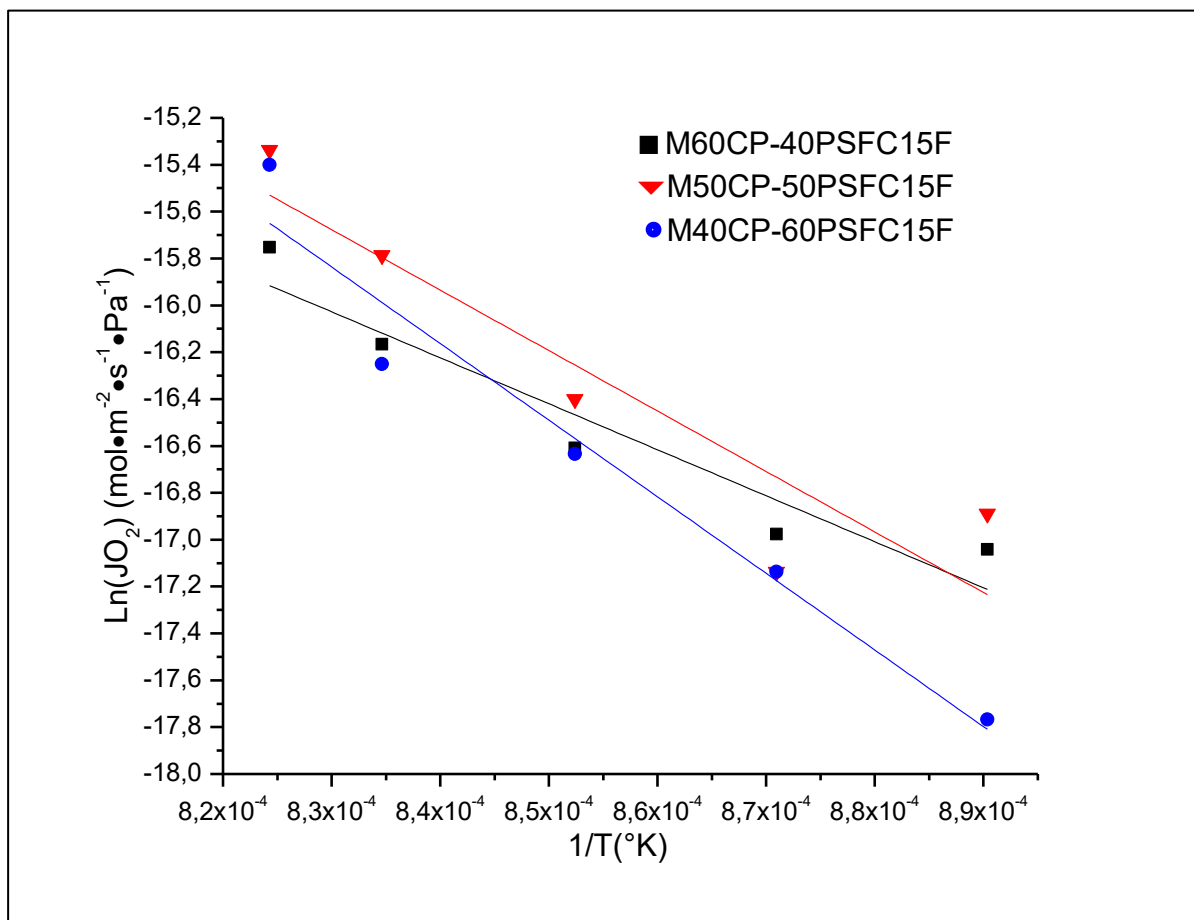


Figura 57. Gráficos de Arrhenius de las membranas bifásicas cerámico-carbonato (CP-PSFC) para determinar la energía de activación de oxígeno.

Tabla 4. Valores de permeación de O₂ y de energías de activación O₂ en las membranas cerámico-carbonato a altas temperaturas.

| Membrana | Temperatura (°C) | Permeación O ₂ (mLcm ⁻² min ⁻¹) | Permeación O ₂ (molm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) X10 ⁻⁷ | Selectividad (αO ₂ /N ₂) | Ea (KJmol ⁻¹) |
|--------------------|------------------|---|--|---|---------------------------|
| 60CP-40PSFC | 850 | 0.07 | 0.39 | 95 | 163 |
| | 875 | 0.09 | 0.42 | 138 | |
| | 900 | 0.10 | 0.61 | 149 | |
| | 925 | 0.12 | 0.95 | 170 | |
| | 940 | 0.24 | 1.44 | 346 | |
| 50CP-50PSFC | 850 | 0.08 | 0.46 | 117 | 214 |
| | 875 | 0.06 | 0.36 | 95 | |
| | 900 | 0.13 | 0.75 | 271 | |
| | 925 | 0.23 | 1.39 | 335 | |
| | 940 | 0.36 | 2.18 | 511 | |
| 40CP-60PSFC | 850 | 0.03 | 0.19 | 48 | 271 |
| | 875 | 0.06 | 0.36 | 90 | |
| | 900 | 0.10 | 0.59 | 149 | |
| | 925 | 0.15 | 0.87 | 218 | |
| | 940 | 0.34 | 2.05 | 496 | |

No obstante de que las membranas presentan valores de permeación muy altos en relación a otros sistemas previamente reportados^{20,127,155} es muy importante verificar la estabilidad de las membranas por periodos prolongados de tiempo. Es por lo anterior, que se realizaron pruebas de estabilidad térmica y química de las membranas por tiempos de 70-200 horas a altas temperaturas manteniendo una alimentación de gases en las membranas con 85% aire/15%CO₂ y 100% Argón como gas acarreador. De manera específica, en la figura 58 se muestran las pruebas de estabilidad térmica y química de la membrana 50CP-50PSFC a 875°C hasta por 200 horas para permeación de CO₂. Durante la prueba, una notable estabilidad de permeación de CO₂ a través de la membrana es exhibida dado que flujos constantes de alrededor de $1.4E^{-7}$ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹ son presentados en las primeras 100 horas. Sin embargo, un incremento gradual en los flujos de permeación de CO₂ en la membrana cerámico-carbonato es promovido cuando esta supera las 100 horas de exposición, alcanzando valores máximos de permeación de CO₂ de hasta $2.6E^{-7}$ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹ cuando se logran las 200 horas de permanencia de la membrana. La presencia de oxígeno, así como el contenido de fase de carbonatos fundidos influyen en la conductividad iónica y electrónica de la fase cerámico-carbonato, ya que incrementos en los flujos de CO₂ y O₂ a través de la membrana en función del tiempo son reflejados. La figura 59 muestra el comportamiento del flujo de O₂ durante la prueba de estabilidad térmica y química de la membrana 50CP-50PSFC a 875°C por 200 horas. En dicho comportamiento se observa que los flujos de permeación de O₂ a través de la membrana no presentan grandes fluctuaciones las primeras 60 horas de exposición al presentar valores de permeación de oxígeno de alrededor de $5.4E^{-8}$ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹. Sin embargo, una tendencia de incrementos en los valores de permeación de O₂ a través de la membrana es presentado cuando se superan las 60 horas de permanencia, alcanzando valores máximos de permeación de oxígeno de $1.03E^{-7}$ molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹ cuando se llega a las 200 horas de prueba.

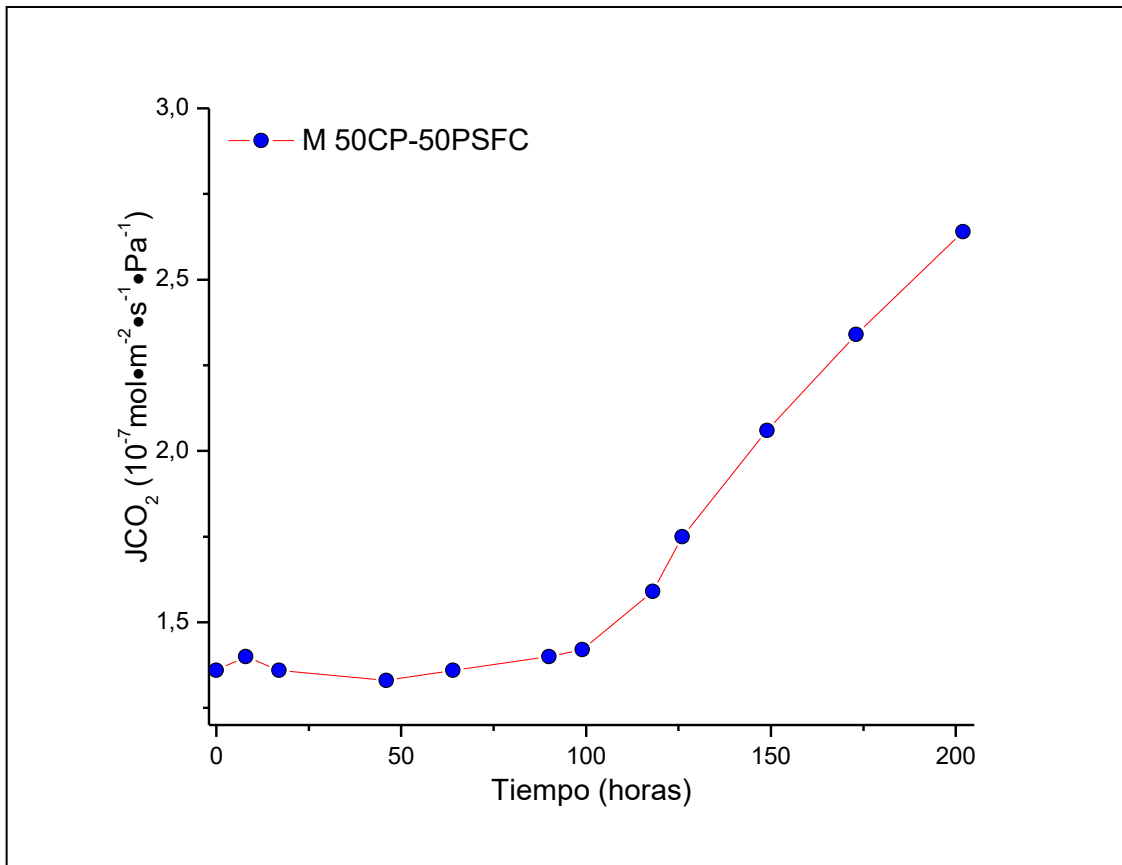


Figura 58. Pruebas de estabilidad térmica y química de la membrana 50CP-50PSFC a 875°C hasta por 200 horas para permeación de CO₂.

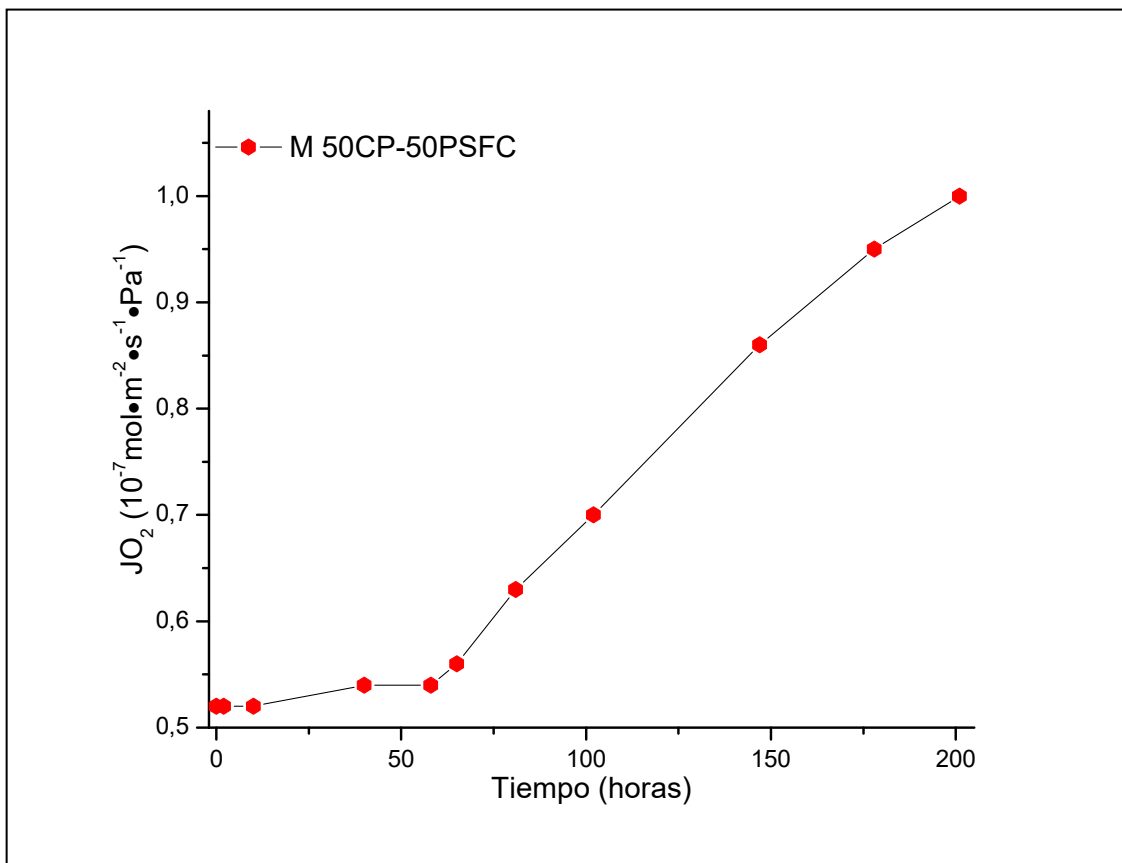


Figura 59. Comportamiento del flujo de O₂ durante la prueba de estabilidad térmica y química de la membrana 50CP-50PSFC a 875°C por 200 horas.

Con la presencia de oxígeno en el lado de alimentación de las membranas bifásicas cerámico-carbonato durante la separación selectiva de CO₂ a 875°C hasta por 200 horas, se contribuye con el buen desempeño de estabilidad térmica, química e inclusive de resistencia mecánica de las membranas bifásicas además de promover conjuntamente la separación de O₂, demostrando una ausencia de degradación en los materiales conforme transcurre el tiempo y reflejando incrementos en los flujos de permeación de CO₂ y de oxígeno. Posterior a las pruebas de estabilidad se analizaron los productos obtenidos en la superficie de las membranas por las técnicas de difracción de rayos-X, FT-IR y microscopia electrónica de barrido. En la figura 60 y 61 se muestran los difractogramas correspondientes al análisis de las membranas tanto del lado que estuvo en contacto con la alimentación de la mezcla de gases; como el lado permeado después de las pruebas de estabilidad térmica y química por tiempos de 70, 90 y 200 horas. Se comprobó que bajo condiciones oxidantes en el lado de alimentación de las membranas (85% aire/15%CO₂), se promueve la pérdida de Sr en el sitio A de la fase cerámica perovskita que conforman las membranas cerámico-carbonato CP-PSFC dando como resultado la formación de fases secundarias adicionales tales como óxido de cobalto (CoO) y de estroncio (SrO), debido a que la temperatura en la cual se evaluaron las membranas no da lugar a la formación de carbonatos tales como SrCO₃ y CoO₃^{125,163}. En lo que respecta a la superficie del lado de permeación; difractogramas de la figura 61, también se observó las reflexiones características de óxidos simples previamente mencionados.

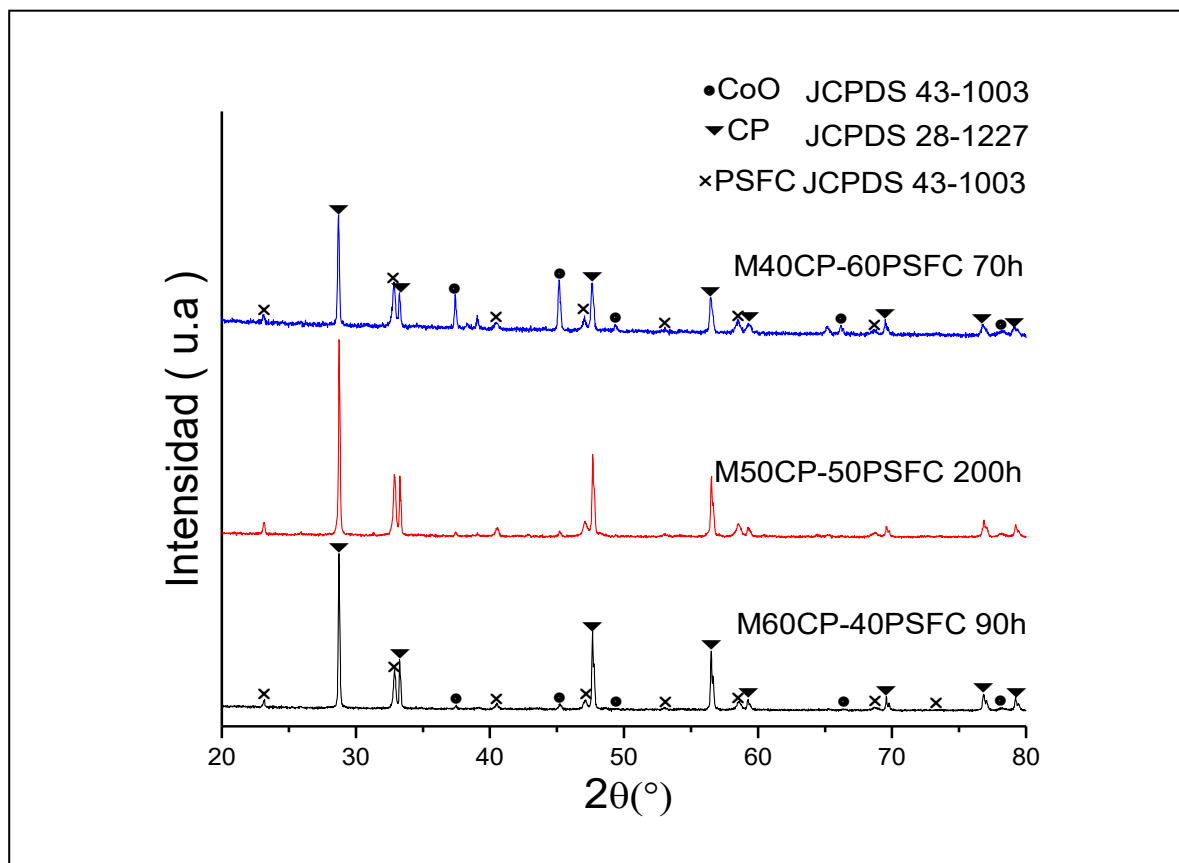


Figura 60. Difractogramas de la superficie de las membranas cerámico-carbonato que estuvieron en contacto directamente con la mezcla de gases 85%aire/15%CO₂ por tiempos de 70, 90 y 200 horas.

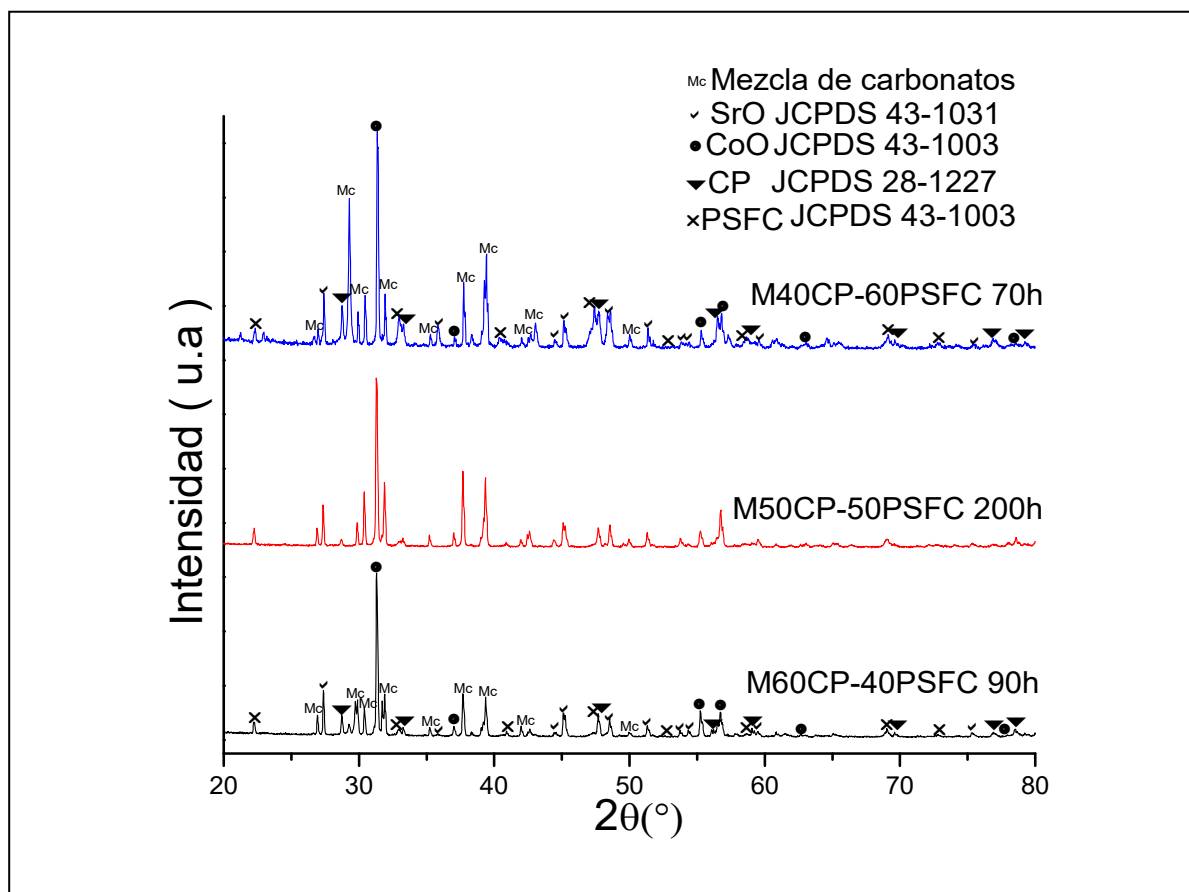


Figura 61. Difractogramas de la superficie de las membranas permeadas por CO₂/O₂ por tiempos de 70, 90 y 200 horas.

Se registraron espectros de absorción mediante mediciones de FT-IR en el intervalo de $4000-400\text{cm}^{-1}$ sobre la superficie de las membranas que estuvieron en contacto con la alimentación de los gases y la superficie permeada por CO_2/O_2 durante tiempos de 70, 90 y 200 horas. Los resultados indican que en ambas superficies, solamente se da la presencia de bandas de absorción de media intensidad de las especies de K_2CO_3 , Na_2CO_3 y Li_2CO_3 ¹⁶⁴. Como fue explicado con anterioridad dichas especies conforman la fase de carbonatos fundidos y aunado a eso se corrobora que durante el tiempo de exposición de las membranas a 875°C persiste la ausencia de la degradación en los materiales (fig. 62-63).

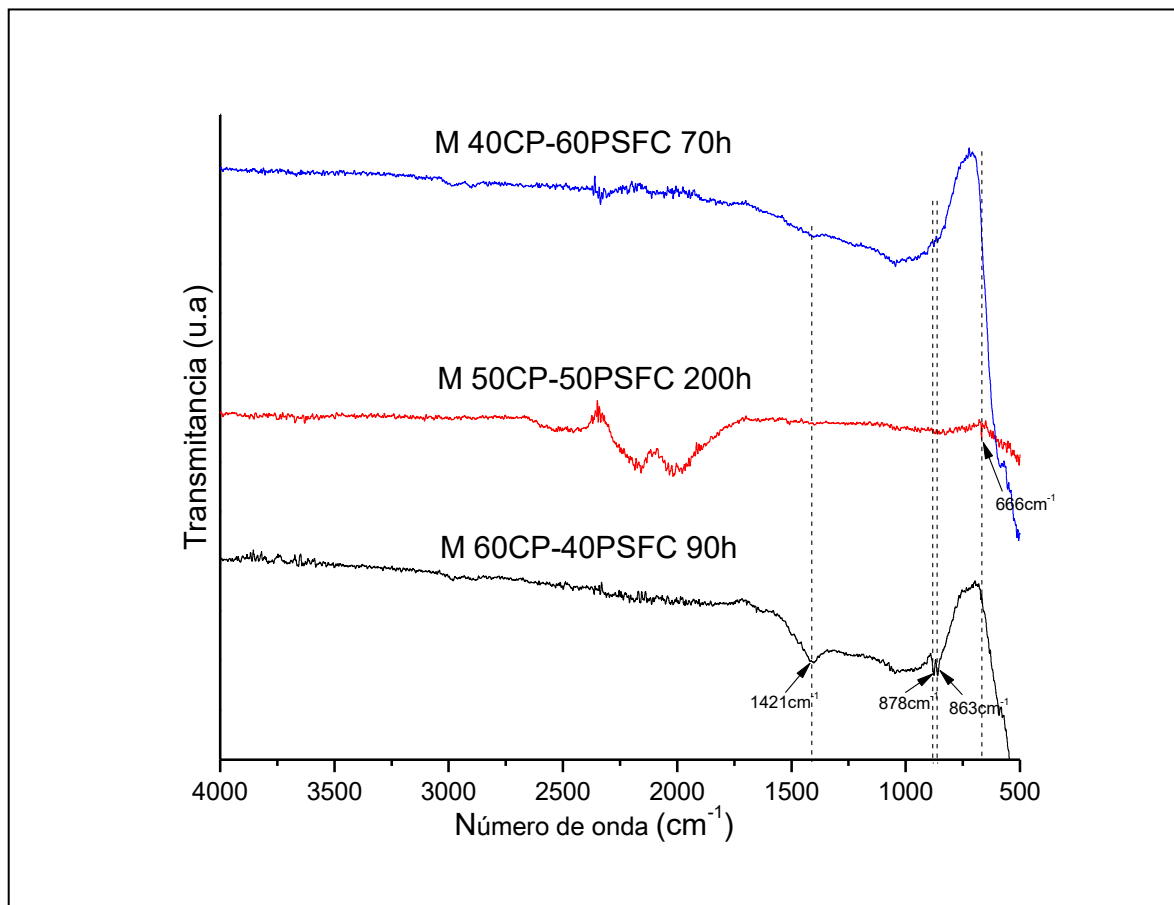


Figura 62. Espectros de absorción FT-IR ($4000-400\text{cm}^{-1}$) de las membranas bifásicas cerámico-carbonato que estuvieron en contacto con la alimentación de los gases durante tiempos de 70, 90 y 200 horas.

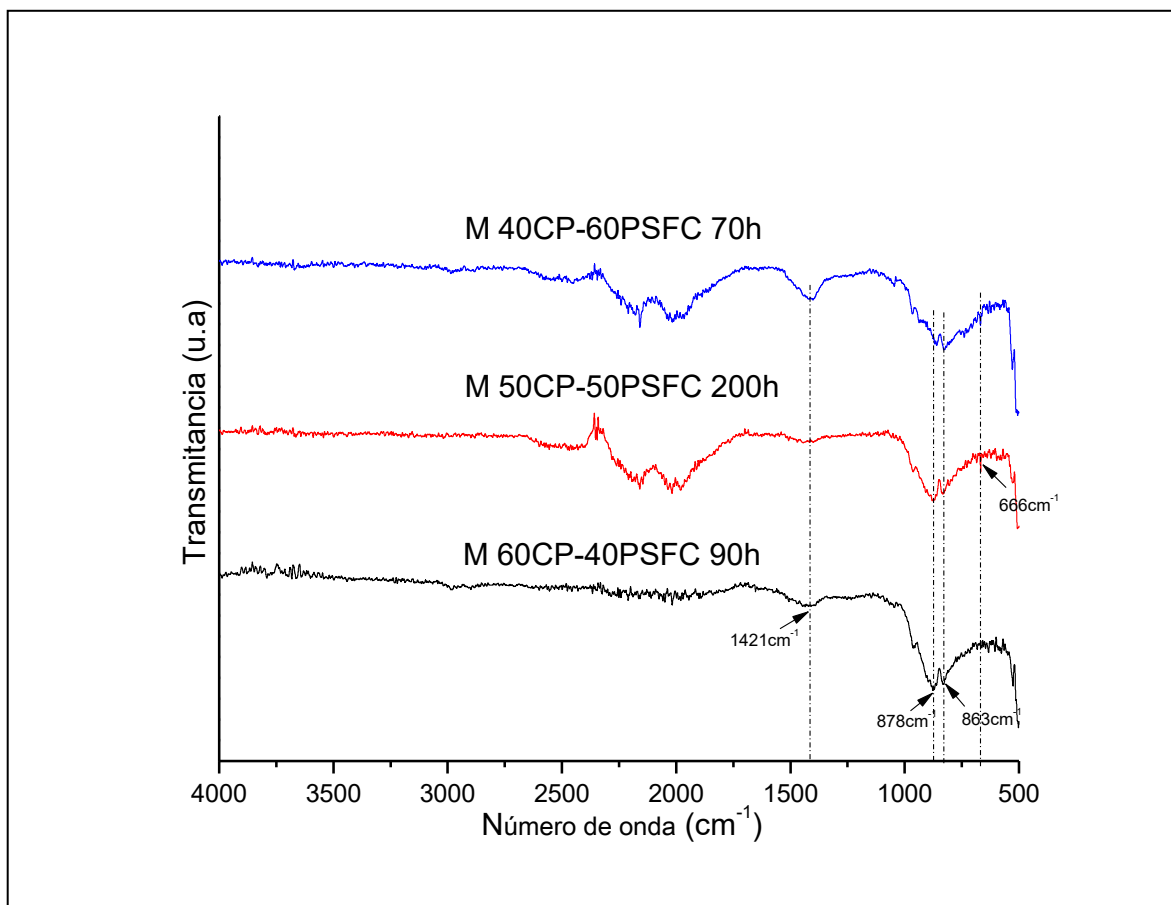
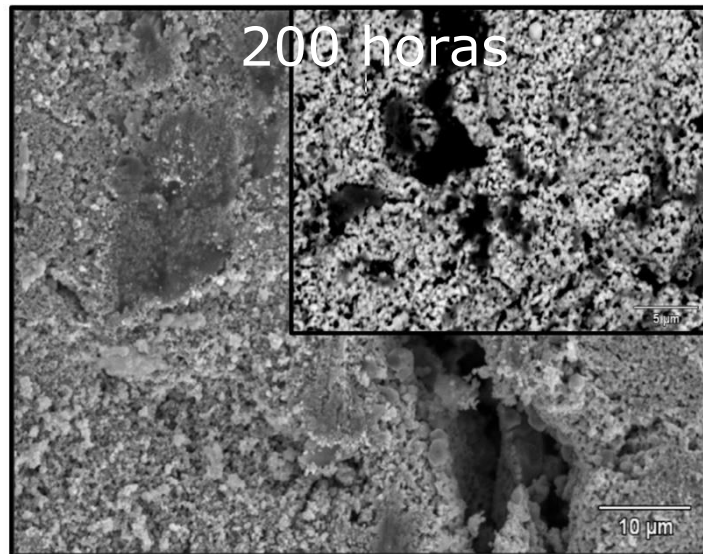
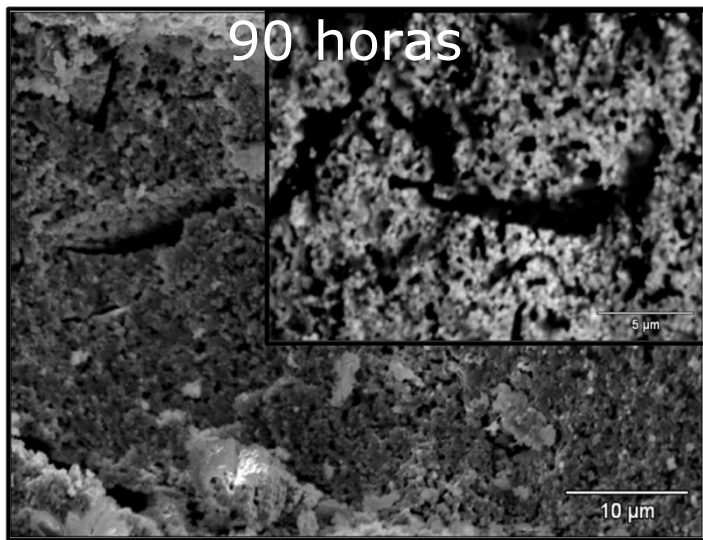
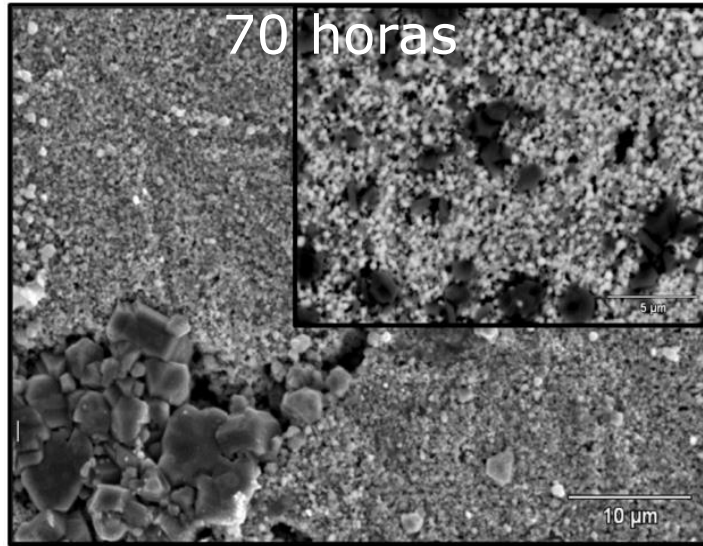


Figura 63. Espectros de absorción FT-IR ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) de las membranas bifásicas cerámico-carbonato de las superficies permeadas por CO_2/O_2 durante tiempos de 70, 90 y 200 horas.

Finalmente, se analizó, por microscopia electrónica de barrido, la morfología de la superficie de las membranas que se adquirieron después de las pruebas de estabilidad térmica y química por tiempos de 70, 90 y 200 horas. En la figura 64 se muestran las superficies que estuvieron en contacto de manera directa con la mezcla de gas 86%aire/15%CO₂ y las superficies permeadas por CO₂/O₂. Se observa que para todos los casos conforme se incrementa el tiempo de exposición en ambos sitios de la superficie, la doble fase conformada por el cerámico y los carbonatos fundidos subsisten adoptando una estructura porosa. No obstante, la superficie de la membrana permeada por CO₂/O₂ durante 200 horas, muestra una microestructura densa con tamaños de partícula de alrededor de 10 micras donde la presencia de una mayor cantidad de estroncio fue detectada a través de análisis cualitativos por microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX figura 65), mostrando la tabla 5 los elementos detectados en porcentaje en peso en cual se encontraron, Se corroboró de esta manera que se da una pérdida de Sr en el material y el cual emigra a la superficie de las membranas bifásicas cerámico-carbonato.

**Superficie alimentada
(85%aire/15%CO₂)**



**Superficie permeada
(CO₂/O₂)**

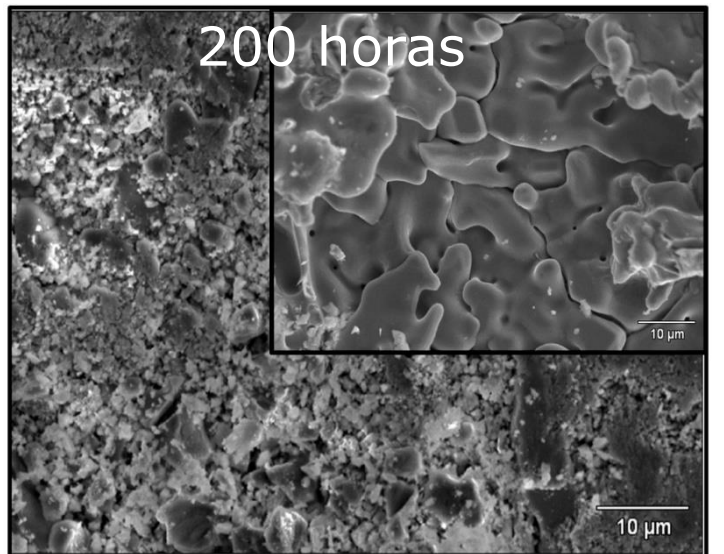
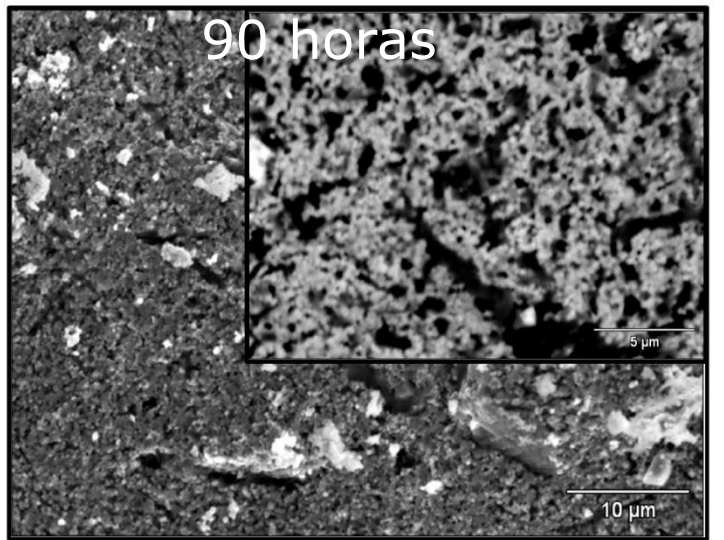
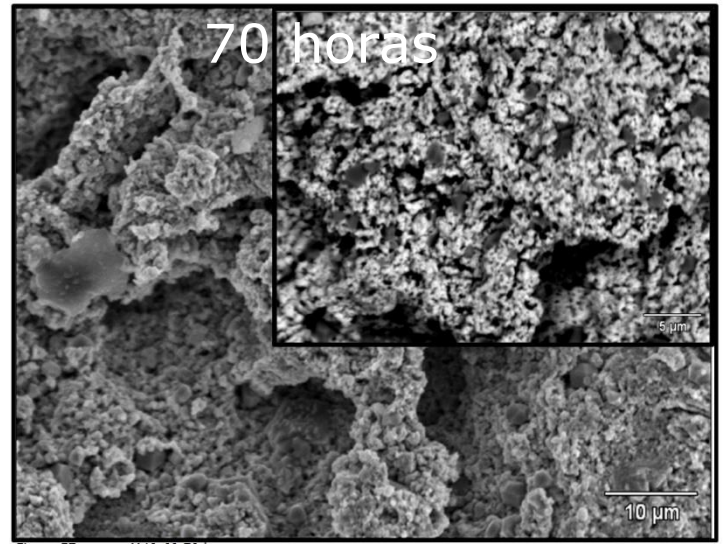


Figura 64. Imágenes MEB obtenidas por electrones secundarios con insertos en modo composicional de las superficies de las membranas que estuvieron en contacto de manera directa con la mezcla de gas 85%aire/15%CO₂ y las superficies permeadas por CO₂/O₂ por tiempos de 70, 90 y 200 horas.

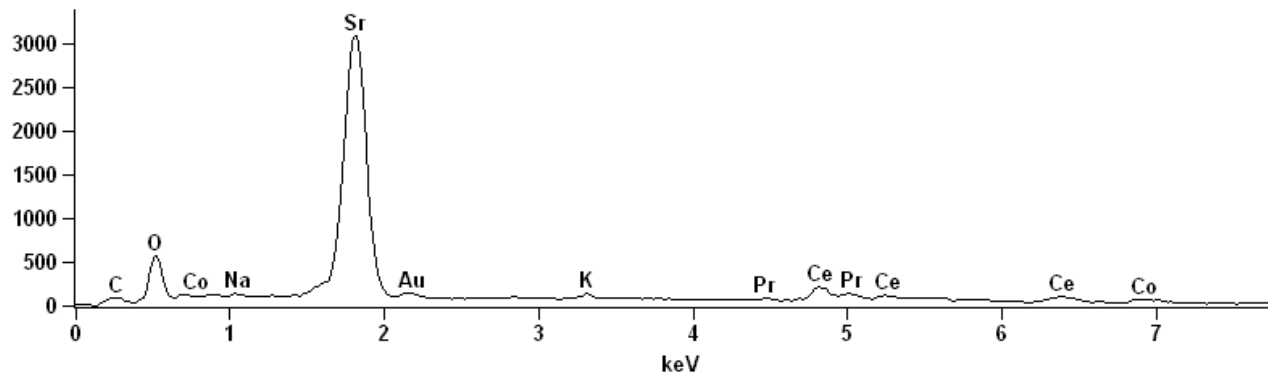


Figura 65. Análisis cualitativo por microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDX) de la membrana 50CP-50PSFC permeada por CO₂/O₂ durante 200 horas

Tabla 5. Elementos detectados en porcentaje en peso de elementos detectados por microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDX) de la membrana 50CP-50PSFC permeada por CO₂/O₂ durante 200 horas.

| <i>Elemento</i> | <i>% Peso</i> |
|-----------------|---------------|
| <i>C</i> | 16.04 |
| <i>O</i> | 18.70 |
| <i>Na</i> | 0.50 |
| <i>K</i> | 0.94 |
| <i>Co</i> | 2.71 |
| <i>Sr</i> | 40.61 |
| <i>Ce</i> | 12.42 |
| <i>Pr</i> | 8.09 |
| <i>Total</i> | 100.00 |

4.-CONCLUSIONES

1.- Soportes de membranas porosas de composiciones 60CP-40PSFC, 50CP-50PSFC y 40CP-60PSFC fueron fabricados por prensado uniaxial a partir de polvos cerámicos con formula $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}/Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ sintetizados por el método de combustión de citratos precursores. El uso de grafito como formador de poro permitió obtener soportes de membrana con microestructuras altamente porosas e interconectadas.

2.- Un buen desempeño de estabilidad química fue mostrado por parte de los soportes porosos cuando fueron expuestos en atmosferas de 100% CO_2 en temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C por un tiempo de 20 horas.

3.- Se lograron preparar membranas densas bifásicas cerámico-carbonato libre de defectos microestructurales, debido a las excelentes propiedades de mojabilidad que presentan los materiales cerámicos, logrando una completa infiltración de carbonatos fundidos a 550°C.

4.- La presencia de oxígeno en el lado de alimentación de las membranas con CO_2 promovió la separación conjunta de CO_2 y oxígeno a través de las membranas a altas temperaturas, presentando excelentes propiedades de estabilidad térmica y química hasta por 200 horas.

5.- Valores altos de selectividad α_{CO_2/N_2} (1015), α_{O_2/N_2} (511) fueron presentados por parte de las membranas densas durante el proceso de separación de CO_2 presentando valores de permeación considerablemente altos de CO_2 (6.04×10^{-8} - 4.49×10^{-7} molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹) y O_2 (1.92×10^{-8} - 2.18×10^{-7} molm⁻²s⁻¹Pa⁻¹)

6.- Finalmente los resultados sugieren que el uso de materiales cerámicos de conducción iónica y/o mixta que sean estables en CO_2 es crítico para la preparación de membranas bifásicas cerámico-carbonato en la separación selectiva de CO_2/O_2 .

7.- Las propiedades de separación observadas en las membranas fluorita-perovskita/carbonatos sugieren su uso para el diseño de reactores de membrana que pueden ser acoplados a reacciones de oxi-reformado de metano con CO_2 , para la obtención de gas de síntesis.

REFERENCIAS

1. Escajeda, M. T. G. "Inventario de emisiones de efecto invernadero del sector industrial de san luis potosi: proyecto al 2020 y propuesta de mitigación". Universidad Autónoma de San Luis Potosí., 2011, 13-265.
2. Birol, F. "CO₂ emissions from fuel combustion" International energy Agency., 2016, 9-151.
3. A. J. Ramirez, M. A. Maldonado, G. M. P. "Guía de Usuario: Registro Nacional de Emisiones (RENE)"., 2016, 7-45.
4. G. A. Lopez, G.C. Huerta, G. J. C. A. O. Z. "Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde". SEMARNAT., 2016 2-57.
5. D. Stilson, C. Blumenthal, L. Huttinger, H. C. "Greenhouse Gas Reporting Program, Emission Calculation Methodologies". Environmental Protection Agency (EPA), 2016, 7-655.
6. F. A. Rahman, M. M. A. Aziz, R. Saidur, W. A. Wan, A. Bakar, M. R. H. "Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future". Renew. Sustain. Energy Rev., 2017, 71, 112–126.
7. Mulder, M. "Basic principles of Membrane Technology". Springer Science., 1991, 1-350.
8. H. Herzog, D. G. "Carbon Capture and Storage From Fossil Fuel Use". Clim. Change., 2016, 379, 240–79.
9. J. Gibbins, H. C. "Carbon capture and storage". Energy Policy., 2008, 36, 4317–4322.

10. X. Ren, J. Ren, M. D. "Poly(amide-6-b-ethylene oxide) membranes for sour gas separation". *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 89, 1–8.
11. S. Wong, R. B. "Carbon Dioxide Separation Technologies". *Carbon Energy Manag.*, 2003, 53–120.
12. J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mclluried, R. D. S. "Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program". *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 2008, 2, 9–20.
13. J. T. Vaughn, W. J. Koros, J. R. Johnson, O. K. "Effect of thermal annealing on a novel polyamide-imide polymer membrane for aggressive acid gas separations". *J. Memb. Sci.*, 2012, 401–402, 163–174.
14. X. Zhu, W. Y. "Composite Membrane Based on Ionic Conductor and Mixed Conductor for Oxygen Permeation". *Wiley Interisci.*, 2003, 54, 3–194.
15. Z. Rui, H. Ji, Y. S. L. "Modeling and analysis of ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor for carbon dioxide reforming with methane". *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2011, 36, 8292–8300.
16. S. Wang, G. Q. L. "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art". *Energy & Fuels.*, 1996, 10, 896–904.
17. S. J. Chung, J. H. Park, D. Li, J. L. Ida, I. Kumakiri, Y. S. L. "Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature carbon dioxide separation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 7999–8006.
18. N. Xu, X. Li, M. A. Franks, H. Zhao, K. H. "Silver-molten carbonate composite as a new high-flux membrane for electrochemical separation of CO₂ from flue gas". *J. Memb. Sci.*, 2012, 401–402, 190–194.
19. M. Anderson, Y. S. L. "Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation". *J. Memb. Sci.*, 2010, 357, 122–129.

20. T. T. Norton, Y. S. L. "Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature". *Solid State Ionics.*, 2014, 263, 172–179.
21. Zuo, M. et al. "Ionic conducting ceramic-carbonate dual phase hollow fibre membranes for high temperature carbon dioxide separation". *J. Memb. Sci.*, 2014, 458, 58–65.
22. Rui, Z., Anderson, M., Li, Y. & Lin, Y. S. "Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation". *J. Memb. Sci.*, 2012, 417–418, 174–182.
23. J. L. Wade, C. Lee, A. C. West, K. S. L. "Composite electrolyte membranes for high temperature CO₂ separation". *J. Memb. Sci.*, 2011, 369, 20–29.
24. S. Lia, W. Jin, N. Xu, J. S. "Mechanical strength, and oxygen and electronic transport properties of SrCo_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-δ}-YSZ membranes". *J. Memb. Sci.*, 2001, 186, 195–204.
25. C. Zhang, J. Sunarso, S. L. "Designing CO₂ resistant oxygen selective mixed ionic electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions". *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 2941–3005.
26. J. Xue, Q. Liao, Y. Wei, Z. Li, H. W. "A CO₂-tolerance oxygen permeable 60Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-40Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} dual phase membrane". *J. Memb. Sci.*, 2013, 443, 124–130.
27. H. Cheng, L. Luo, W. Yao, X. Lu, X. Zou, Z. Z. "Novel cobalt-free CO₂ tolerant dual phase membranes of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} for oxygen separation". *J. Memb. Sci.*, 2015, 492, 220–229.
28. B. Jiang, H. Cheng, L. Luo, X. Lu, Z. Z. "Oxygen Permeation and Stability of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} Dual Phase Composite Membranes". *J. Mater.Sci. Technol.*, 2014, 1, 1174–1180.

29. W. Fang, F. Steinbach, C. Chen, A. F. "An Approach To Enhance the CO₂ Tolerance of Fluorite-Perovskite Dual-Phase Oxygen-Transporting Membrane". Chem. Mater., 2015, 27, 7820–7826.
30. J. Xue, Q. Zheng, Y. Wei, K. Yuan, Z. Li, H. W. "Dual phase Composite of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} with Excellent Oxygen Permeation". Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51, 4703–4709.
31. F. Liang, H. Luo, K. partovi, O. Ravkina, Z. Cao, Y. Liu, J. C. "A novel CO₂ stable dual phase membrane with high oxygen permeability". Chem. Commun., 2014, 50, 2451–2454.
32. R. G. Lemuz, J. M. M. D. "Renewable Energies and CO₂".Springer., 2012, 3-372.
33. Lockwood, T. "A Compararitive Review of Next-generation Carbon Capture Technologies for Coal fired Power Plant". Energy Procedia., 2017, 114, 2658–2670.
34. D. Jasen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Dijk, M. C. "Pre-combustion CO₂ capture". Int. J. Greenh. Gas Control., 2015, 40, 167–187.
35. www.lexxinova.com. "Oxy-fuel combustion systems (OCS)"., 2011.
36. Zheng, L. "Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO₂) capture". WOODHEAD publishing., 2011, 1-360.
37. K. Wellner, T. Marx, G. S. "Dynamic Behavior of Coal-Fired Power Plants with Postcombustion CO₂ Capture". Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 12038–12045.
38. P. Mores, N. Rodriguez, N. Scenna, S. M. "CO₂ capture in power plants: Minimization of the investment and operating cost of the post-combustion process using MEA aqueous solution". Int. J. Greenh. Gas Control., 2012, 10, 148–163.

39. K. A. Mumford, K. H. Smith, C. J. Anderson, S. Shen, W. Tao, Y. A. S. "Post combustion capture of CO₂: Results from the Solvent absorption capture plant at hazelwood power station using potassium carbonate solvent". *Energy & Fuels.*, 2012, 26, 6449.
40. Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, D. S. "A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants". *Energy Procedia.*, 2017, 114, 650–665.
41. A. Kohl, R. N. "Gas Purification Fifth edition". Gulf Publishing., 1997, 1-1389.
42. A. Kothandaraman, L. Nord, O. Bolland, H. J. Herzog, G. J. M. "Comparation of solvents for post combustion capture of CO₂ by chemical absorption". *Energy Procedia.* 2009, 1, 1373–1380.
43. J. Davison."CO₂ Capture Ready Plants Technical study". International Energy Agency., 2007, 2-116.
44. J. Davison "CO₂ capture at gas fired power plants". Int. Energy Agency., 2012, 294.
45. J. F. Brennecke, B. E. G. "Ionic liquids for CO₂ capture and emission reduction". *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 3459–3464.
46. E. Blomen, C. Hendriks, F. N. "Capture technologies: Improvements and Promising Developments". *Energy Procedia.*, 2009, 1, 1505–1512.
47. E. G. Bernal, A. p. de los Ríos, F. J. Hernandez, A. L. Guerrero, A. G. Sánchez, L. J. L. "Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química". *Investig. ETSII.*, 2011, 66–68.
48. M. Hasib, M. Siaj, F. L. "Ionic liquids for CO₂ capture-Development and progress". *Chem. Eng. Process.*, 2010, 49, 313–322.

49. J. L. A. Sudhir, A. Edward, J. Maginn, J. F. B. "Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture". *Int. J. Environ. Technol. Manag.*, 2004, 4, 105–115.
50. C. Hsiu, C. Hung, C. S. "A review of CO₂ capture by absorption and adsorption". *Aerosol Air Qual. Res.*, 2012, 12, 745–769.
51. N. V. K. Sudhir, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. B. "High pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids". *Phys. Chem. B.*, 2004, 108, 20355–20365.
52. M. Olivares, M. M. "Development of adsorbents for CO₂ capture from waste materials: a review". *Greenh. Gases Sci. Technol.*, 2012, 2, 408–418.
53. W. Hermann, P. Bosshard, E. Hung, R. Hunt, A. J. S. "An Assessment of Carbon Capture Technology and Research Opportunities". *Standfort University Global Climate & Energy Project.*, 2005, 3-17.
54. G. Ping, W. Cui, A. H. "Novel porous solids for carbon dioxide capture". *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 6447.
55. E. S. Kikkinides, R. T. Y. "Concentration and Recovery of CO₂ from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 2714–2720.
56. B. K. Na, H. Lee, K. K. Koo, H. K. S. "Effect of Rinse and Recycle Methods on the Pressure Swing Adsorption Process To Recover CO₂ from Power Plant Flue Gas Using Activated Carbon". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 5498–5503.
57. M. Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, Y. S. "Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low cost multifunctional carbon filter for green energy producers". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 3783–3794.
58. Kumar, R. "Adsorption Column Blowdown: Adiabatic Equilibrium Model for Bulk Binary Gas Mixtures". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 1677–1683.

59. J. D. Carruthers, M. A. Petruska, E. A. Sturm, S. M. W. "Molecular sieve carbons for CO₂ capture". *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, 154, 62–67.
60. R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. P. "Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon". *Energy & Fuels.*, 2001, 15, 279–284.
61. M. Barrer, R. M. G. "Zeolitic Carbon Dioxide: Energetics and Equilibria in Relation to Exchangeable Cations in Faujasite" RSC Publishing., 1973, 83, 51–83.
62. P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. R. "Adsorption by MFI-Type Zeolites Examined by Isothermal Microcalorimetry and Neutron Diffraction. 2. Nitrogen and carbon Monoxide". *Langmuir.*, 1993, 9, 1846–1851.
63. N. Hedin, L. Chen, A. L. "Sorbents for CO₂ capture from flue gas aspects from materials and theoretical chemistry". *Nanoscale.*, 2010, 2, 1819.
64. M. E. Boot, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. M. Dowell, J. R. F. "Carbon capture and storage update". *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 130–189.
65. F. Brandani, D. Ruthven, C. G. C. "Measurement of adsorption equilibrium by the zero length column (ZLC) technique part 1: Single-component systems". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 1451–1461.
66. P. J. E. Harlick, F. H. T. "An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂". *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 76, 71–79.
67. K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. C. "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 591–598.
68. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. M. "Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms.2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites". *Langmuir.*, 1996, 12, 5896–5904.

69. C. J. Geankoplis. "Transport Processes and Unit Operations". Prentice-Hall International., 1993, 1-840.
70. F. Brandani, D. M. R. "The Effect of Water on the Adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites". Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 8339–8344.
71. N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Y. "Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15". Microporous Mesoporous Mater., 2005, 84, 357–365.
72. T. W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. T. "Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time". J. Phys. Chem. B., 2004, 108, 11480–11489.
73. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. S. "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures". J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 6024–6036.
74. P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. F. "Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature". Langmuir., 17, 5398–5402.
75. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. W. "Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials". Chem. Rev., 2010, 110, 3600–3740.
76. X. Xu, C. Song, R. Wincek, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. S. "Separation of CO₂ from Power Plant Flue Gas Using a Novel CO₂ Molecular Basket Adsorbent". ACS Div. Fuel Chem. Prepr., 2003, 48, 162–163.
77. X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. S. "Preparation and characterization of novel CO₂ molecular basket adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41". Microporous Mesoporous Mater., 2003, 62, 29–45.

78. J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi, C. W. J. "Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly". *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 2902–2903.
79. M. Bo. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, Z. J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J. H. Z. "Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group". *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, 114, 74–81.
80. G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, A. H. L. "Rapid Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Monolith for CO₂ Capture". *Adv. Mater.*, 2010, 22, 853–857.
81. N. Gargiulo, D. Caputo, C. C. "Preparation and characterization of polyethylenimine modified mesoporous silicas as CO₂ sorbents. From Zeolites to Porous MOF Mater". *Int. Zeolite Conf.*, 2007, 1938–1943.
82. M. B. Yue, Y. Chun, Y. Cao, X. Don, J. H. Z. "CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template". *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 1717–1722.
83. A. C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, Y. S. "In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -(Aminopropyl) triethoxysilane". *Energy & Fuels.*, 2003, 17, 468–473.
84. X. Liu, J. Li, L. Zhou, D. Huang, Y. Z. "Adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ on ordered mesoporous silica molecular sieve". *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 415, 198–201.
85. X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. S. "Novel polyethylenimine modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture". *Energy & Fuels.*, 2002, 16, 1463–1469.
86. Olajire, A. A. "Synthesis of bare and functionalized porous adsorbent materials for CO₂ capture". *Greenh. Gases Sci. Technol.*, 2017, 7, 399–459.

87. A. R. Millward, O. M. Y. "Metal organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature". *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998–17999.
88. J. Klinowski, F. A. Almeida, P. Silva, J. R. "Microwave Assisted Synthesis of Metal Organic Frameworks". *Dalt. Trans.*, 2011, 40, 321–330.
89. L. Hou, W. Juan, Y. Y. Wang, Y. Guo, C. Jin, Q. Z. S. "A rod packing microporous metal organic framework: unprecedented ukv topology, high sorption selectivity and affinity for CO₂". *Chem. Commun.*, 2011, 47, 5464.
90. S. J. Garibay, S. M. C. "Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology". *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7700.
91. H. Li, M. Eddaoudi, M. O. Keeffe, O. M. Y. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal organic framework". *Nature.*, 1999, 402, 276–279.
92. S. R. Miller, P. A. Wright, T. Devic, C. Serre, G. Férey, P. L. Llewellyn, R. Denoyel, L. Gaberova, Y. F. "Single Crystal X-ray diffraction studies of carbon dioxide and fuel related gases adsorbed on the small pore scandium terephthalate metal organic framework, Sc₂ (O₂CC₆H₄CO₂)₃". *Langmuir.*, 2009, 25, 3618–3626.
93. B. Mu, F. Li, K. S. W. "A novel metal organic coordination polymer for selective adsorption of CO₂ over CH₄". *Chem. Commun.*, 2009, 2493.
94. Z. Liang, M. Marshall, A. L. C. "CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X)". *Energy & Fuels.*, 2009, 23, 2785–2789.
95. M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. K. J. "Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: Promises and challenges". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 2179–2199.

96. T. Wu, L. Shen, M. Luebbers, C. Hu, Q. Chen, Z. Ni, R. I. M. "Enhancing the stability of metal-organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups". *Chem. Commun.*, 2010, 46, 6120.
97. D. Shekhawat, D. R. Luebke, H. W. P. "A review of carbon dioxide selective membranes". *US Dep. energy.*, 2003, 1200, 9-11.
98. R. W. Baker. "Membrane Technology and Applications". John Wiley & Sons., 2004, 1-519.
99. R. W. Baker, B. T. L. "Gas separation membrane materials: A perspective". *Macromolecules.*, 2014, 47, 6999-7013.
100. M. G. Buonomenna, J. B. "Membrane processes and renewable energies". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 43, 1343-1398.
101. K. Li. "Ceramic Membranes for Separation and Reaction". John Wiley & Sons., 2007, 1-290.
102. S. T. Hwang. "Fundamentals of membrane transport". *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, 28, 1-15.
103. A. J. Burggraaf, L. C. "Fundamentals of inorganics membrane science and technology". *Elsiever science.*, 1996, 1-676.
104. S. A. Stern. "Polymers for gas separations: the next decade". *J. Memb. Sci.*, 1994, 94, 1-65.
105. Y. Yampolskii, I. Pinnau, B. F. "Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation". John Wiley & Sons., 2006, 7-437.
106. K. Matsumoto, P. X. "Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides". *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 47, 1961-1972.
107. Y. Liu, R. Wang, T. S. C. "Chemical cross linking modification of polyimide membranes for gas separation". *J. Memb. Sci.*, 2001, 189, 231-239.

108. J. D. Wind, C. S. Bickel, D. R. Paul, W. J. K. "The Effects of Crosslinking Chemistry on CO₂ Plasticization of Polyimide Gas Separation Membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 6139–6148.
109. T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, B. D. F. "Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures". *J. Memb. Sci.*, 2001, 191, 85–94.
110. W. J. Koros, R. M. "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation : which strategies?". *J Memb. Sci.*, 2000, 175, 181–196.
111. J. Huang, J. Zou, W. H. "Carbon Dioxide Capture Using a CO₂ Selective Facilitated Transport Membrane". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 1261–1267.
112. C. E. Powell, G. G. Q. "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases". *J. Memb. Sci.*, 2006, 279, 1–49.
113. E. Smith, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. Eerden, D. F. "Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation". *J. Memb. Sci.*, 1992, 73, 247–257.
114. Koros, W. J. & Mahajan, R. "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation : which strategies". *J. Memb. Sci.*, 2000, 75, 181–196.
115. A. K. Pabby, S. H. Rizvi, A. M. S. "Handbook of Membrane Separations". CRC Press., 2008, 3-1131.
116. Al-Mufachi, N. A., Rees, N. V. & Steinberger-Wilkens, R. "Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 47, 540–551.
117. B. V. Bruggen, C. Vandecasteele, T. V. Gestel, W. Doyen, R. L. "A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production". *Environ. Prog.*, 2003, 22, 46–56.

118. Awwa. "Microfiltration and Ultrafiltration Membranes in Drinking Water: Manual of Water Supply Practice M57". American Water Works Association., 2005, 1-240.
119. K. Malek, M. O. C. "Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media". *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 2801–2811.
120. N. A. Mufachi, N. V. Rees, R. S. W. "Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 47, 540–551.
121. L. Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiaty, J. A. D. "Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR". *Catal. Today.*, 2003, 82, 167–177.
122. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. D. "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation". *J. Memb. Sci.*, 2008, 320, 13–41.
123. P. Granger, V. I. Parvulescu, S. Kaliaguine, W. P. "Perovskites and Related Mixed Oxides". Wiley-VCH., 2016, 3-833.
124. S. Lee, S. K. Woo, K. S. Lee, D. K. K. "Mechanical properties and structural stability of perovskite-type, oxygen-permeable, dense membranes". *Desalination.*, 2006, 193, 236–243.
125. T. T. Norton, J. O. Landeros, Y. S. L. "Stability of La – Sr – Co – Fe Oxide – Carbonate Dual-Phase Membranes for Carbon Dioxide Separation at High Temperatures". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 69, 1005–1020.
126. Z. Rui, M. Anderson, Y. Li, Y. S. L. "Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation". *J. Memb. Sci.*, 2012, 417–418, 174–182.
127. B. Lu, Y. S. L. "Synthesis and characterization of thin ceramic-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation". *J. Memb. Sci.*, 2013, 444, 402–411.

128. C. G. M. Serrato, M. J. Ramirez, A. Ezeta, J. O. L. "Procesamiento de membranas cerámico-carbonato densas para la separación de CO₂. Rev. Lat., 2018, 38, 7–10.
129. Yang, Z., Zhu, Y. & Han, M. "Synthesis and characterization of gadolinium doped ceria-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation". J. Alloys Comp., 2017, 723, 70–74.
130. O. Ovalle, H. Pfeiffer, J. O. L. "Ce_{0.85}Sm_{0.15}O₂-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃ composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO₂ separation". J. Memb. Sci., 2018, 547, 11–18.
131. J. L. Wade, K. S. Lackner, A. C. W. "Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane". Solid State Ionics., 2007, 178, 1530–1540.
132. R. Anantharaman, T. Peters, W. Xing, M. L. Fontaine, R. B. "Dual phase high-temperature membranes for CO₂ separation – performance assessment in post and pre-combustion processes". Faraday Discuss., 2016, 192, 251–269.
133. Z. Rui, M. Anderson, Y. S. Lin, Y. L. "Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membranes". J. Memb. Sci., 2009, 345, 110–118.
134. X. Zhu, H. Wang, W. Y. "Relationship between homogeneity and oxygen permeability of composite membranes". J. Memb. Sci., 2008, 309, 120–127.
135. J. E. Bauerle. "Electrical Conduction in Thoria and Thoria–Yttria as a Function of Oxygen Pressure". J. Chem. Phys., 1966, 45, 4162.
136. L. Zhang, N. Xu, X. Li, S. Wang, K. Huang, W. H. Harris, W. K. S. C. "High CO₂ permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO₂ separation membranes". Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8310.
137. Z. Zhang, W. Zhou, Y. Chen, D. Chen, J. Chen, S. Liu, W. Jin, Z. S. "Novel Approach for Developing Dual Phase Ceramic Membranes for Oxygen

Separation through Beneficial Phase Reaction". ACS Appl. Mater. Interfaces., 2015, 7, 22918–22926.

138. Z. Zhang, D. Chen, Y. Chen, Y. Hao, M. O. Tade, Z. S. "Facile fabrication and improved carbon dioxide tolerance of a novel bilayer-structured ceramic oxygen permeating membrane". J. Memb. Sci., 2014, 472, 10–18.

139. A. Orera, P. R. S. "New chemical systems for solid oxide fuel cells". Chem. Mater., 2010, 22, 675–690.

140. D. Parfitt, A. Chroncos, A. Tarancón, J. A. K. "Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ". J. Mater. Chem., 2011, 21, 2183–2186.

141. X. Zhu, Q. Li, Y. Cong, W. Y. "Syngas generation in a membrane reactor with a highly stable ceramic composite membrane". Catal. Commun., 2008, 10, 309–312.

142. Q. Li, X. Zhu, W. Y. "Single-step fabrication of asymmetric dual-phase composite membranes for oxygen separation". J. Memb. Sci., 2008, 325, 11–15.

143. X. Zhu, Q. Li, Y. He, Y. Cong, W. Y. "Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors". J. Memb. Sci., 2010, 360, 454–460.

144. X. Zhu, H. Liu, Y. Cong, W. Y. "Novel dual-phase membranes for CO_2 capture via an oxyfuel route". Chem. Commun., 2012, 48, 251–253.

145. H. Luo, T. Klande, Z. Cao, F. Liang, H. Wang, J. C. "A CO_2 stable reduction-tolerant Nd containing dual phase membrane for oxyfuel CO_2 capture". J. Mater. Chem. A., 2014, 2, 7780–7787.

146. X. Zhu, W. Y. "Mixed Conducting Ceramic Membranes: Fundamentals", Materials and Applications. Springer., 2017, 1-366.

147. H. Patra, S. K. Rout, S. K. Pratihari, S. B. "Effect of process parameters on combined EDTA-citrate synthesis of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite". Powder Technol., 2011, 209, 98–104.
148. Y. zeng, Y. S. L. "Synthesis and properties of copper and samarium doped yttria-bismuth oxide powders and membranes". J. Mater. Sci., 2001, 36, 1271–1276.
149. A. Atabak, A. Behrouzifar, T. Mohammadi, A. P. "Effects of Nano Powder Synthesis Methods, Shaping and Sintering Conditions on Microstructure and Oxygen Permeation of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) Perovskite-type Membranes". High Temp. Mater. Process., 2012, 31, 47–59.
150. W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, Z. Chen, P. Zeng, H. Gu, W. Jin, N. X. "High performance electrode for electrochemical oxygen generator cell based on solid electrolyte ion transport membrane". Electrochem. Acta., 2007, 52, 6297–6303.
151. Z. Wu, W. Zhou, W. Jin, N. X. "Effect of pH on synthesis and properties of perovskite oxide via a citrate process". AIChE J., 2006, 52, 769–776.
152. K. G. Harry, A. J. "A non-destructive technique for measuring ceramic porosity using liquid nitrogen". J. Archaeol. Sci., 2004, 31, 1567–1575.
153. ASTM. "Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. Astm C20-00"., 2015, 1–3.
154. ASTM. "Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. Astm C830-00"., 2015, 1–3.
155. J. O. Landeros, T. Norton, Y. S. L. "Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes". Chem. Eng. Sci., 2013, 104, 891–898.

156. J. Kim, Y. S. L. "Synthesis and Characterization of Suspension-Derived, Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes". J. Am. Soc., 1999, 46, 2641–2646.
157. H. Gu, C. Wang, S. Gong, Y. Mei, H. Li, W. M. "Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces". Surf. Coatings Technol., 2016, 292, 72–77.
158. ASTM. "Standard Test Method for Hydrophobic Contamination on Glass by Contact Angle Measurement. Annu. B. ASTM Stand. 90"., 2004, 1–3.
159. D. Biolé, M. wang, V. B. "Assessment of direct image processing methods to measure the apparent contact angle of liquid drops". Exp. Therm. Fluid Sci., 2016, 76, 296–305.
160. Mack, G. L. "The Determination of Contact Angles from Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops II. The Spheroidal Segment Method for Obtuse Angles". J. Phys. Chem., 1935, 40, 159–167.
161. A. W. Neumann, R. J. G. "Techniques of Measuring Contact Angles". Surf. Colloid Sci., 1979, 31–91.
162. J. Tsay, T. F. "Effects of molar ratio of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal-decomposition behavior of barium titanium citrate". J. Am. Ceram. Soc., 2004, 82, 1409–1415.
163. S. Liu, X. Tan, K. Li, R. H. "Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water soluble complex precursor routes". Ceram. Int., 2002, 28, 327–335.
164. E. Toledo. "Identificación de compuestos inorgánicos por espectroscopia infrarroja". I.N.S.H.T., 1988, 34-41.