

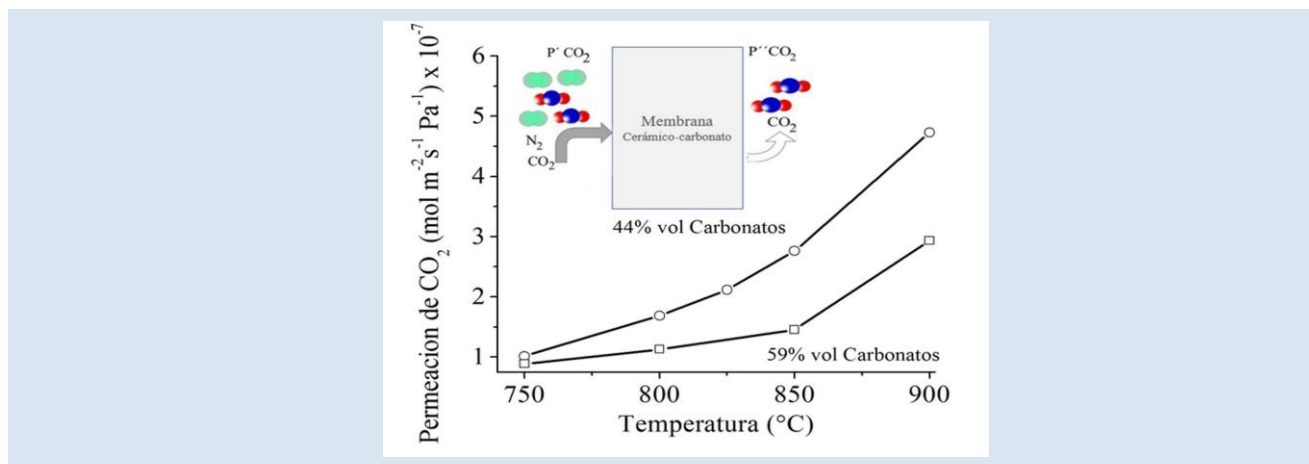
PROCESAMIENTO DE MEMBRANAS CERÁMICO-CARBONATO DENSAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂

C.G. Mendoza-Serrato¹, M.J. Ramírez-Moreno², A. Ezeta¹, J. Ortiz-Landeros^{1*}

1: Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, UPALM Av. Instituto Politécnico Nacional S/N CP 07738, Ciudad de México, México.

2: School for Engineering of Matter, Transport and Energy, Arizona State University, Tempe, AZ 85260, USA.

*e-mail: jortizla@ipn.mx



RESUMEN

Se fabricaron y evaluaron membranas bifásicas cerámico-carbonato basadas en óxido de cerio co-dopado con samario y cobre (Ce_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_{2-δ}) con potencial aplicación para la separación de CO₂ a temperaturas elevadas. Se analizó el efecto del uso de grafito como formador de poro en la fabricación de los soportes de membrana, así como las características microestructurales y la estabilidad de las membranas fabricadas. Los resultados obtenidos muestran la obtención de membranas bifásicas libres de defectos microestructurales con excelentes propiedades de permeación y selectividad de CO₂ a alta temperatura (700-900°C).

Palabras Claves: membranas cerámico-carbonato, permeación de CO₂, formador de poro.

PROCESSING OF DENSE CERAMIC-CARBONATE MEMBRANES FOR CO₂ SEPARATION

ABSTRACT

It is reported the fabrication and subsequent evaluation of ceramic-carbonate dual-phase membranes for potential application on CO₂ separation. Membranes are made of samarium and copper co-doped cerium oxide-based materials (Ce_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_{2-δ}). The research involves the study of the use of graphite powders as pore former during the membrane support fabrication as well as the study of the obtained microstructural features on the permeation properties of the prepared membranes. Results show the obtaining of defects free dual-phase membranes exhibiting excellent perm-selectivity properties for the CO₂ separation at high temperatures (700- 900°C).

Keywords: ceramic-carbonate membranes, CO₂ permeation, perm-selectivity, pore former.

1. INTRODUCCIÓN

Las cantidades de dióxido de carbono de origen antropogénico en la atmósfera han aumentado dramáticamente, debido principalmente a la combustión de los diferentes materiales carbonosos usados en la producción de energía eléctrica, combustibles para el transporte y otras industrias importantes como la producción de cemento y fabricación de acero [1,2]. En este sentido, se han propuesto varias alternativas de remediación [3]. Una de las opciones más prometedoras para la reducción de emisiones de CO₂ es la separación y/o captura y concentración de este gas mediante el uso de membranas o absorbentes, para posteriormente transformarlo químicamente. Entre los diversos materiales que han sido estudiados como potenciales absorbentes de CO₂, se encuentra una gran variedad de materiales cerámicos los cuales contienen óxidos alcalinos y/o alcalinotérreos [4]. Estos materiales presentan buenas propiedades de selectividad y capacidad de captura a través de procesos de adsorción y quimisorción [4]. Algunos ejemplos de estos absorbentes son los cerámicos de litio, sodio-potasio, calcio y magnesio [4,5].

Por otro lado, y a diferencia del uso de absorbentes, la separación de CO₂ con base en el uso de membranas ofrece la posibilidad de capturar y concentrar de manera selectiva el CO₂ en un proceso continuo [5,6]. Aunado a lo anterior, se tiene la posibilidad de fabricar reactores de membrana en donde el proceso de separación se acople con el proceso de transformación para la obtención de productos de valor agregado [7].

Recientemente se ha reportado la fabricación de un tipo específico de membranas bifásicas densas las cuales están compuestas de una fase de carbonato y un conductor iónico [7-10]. El mecanismo de separación en estas membranas se basa en el transporte simultáneo de especies iónicas de CO₃²⁻ y O²⁻ a través de la fase de carbonato fundido y del conductor iónico respectivamente (Figura 1). La formación de iones carbonato tiene lugar por la reacción entre el CO₂ alimentado al sistema y los iones oxígeno provenientes del conductor iónico; al tratarse de una reacción reversible, en el permeado se libera CO₂ (reacción 1).

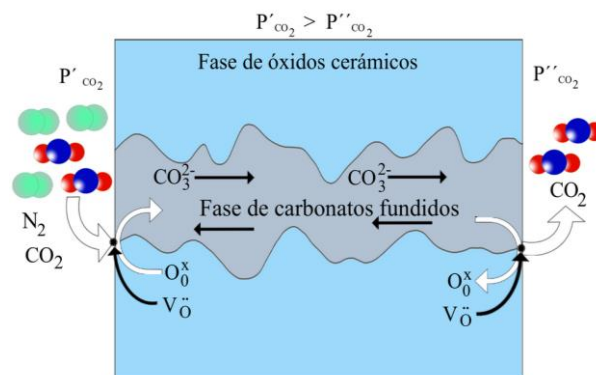
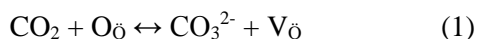
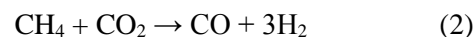


Figura 1. Mecanismo de formación y transporte de especies a través de una membrana bifásica cerámico-carbonatos fundidos. La permeación de CO₂ se lleva a cabo mediante el transporte de iones carbonato.

El concepto de separación selectiva de CO₂ a altas temperaturas (500-1000 °C) a través de una membrana cerámico-carbonato es novedoso, y constituye un tópico de estudio vigente. Los resultados de permeación y selectividad de CO₂/N₂ reportados hasta el momento son prometedores, sin embargo, aún existen diversos problemas por resolver y elucidar, como es el caso del efecto de las características microestructurales de las membranas en sus propiedades de permeación, la fabricación de membranas con base en materiales con mejores propiedades de conducción iónica, mejor estabilidad química en atmósferas ricas en CO₂ y la fabricación de membranas delgadas. Además, cabe mencionarse que a la fecha solo se han reportado un reducido número de trabajos de investigación relacionados al uso de este tipo de membranas en la fabricación de reactores de membrana, los cuales pueden acoplarse a reacciones tales como el reformado de metano con CO₂ (reacción 2). El CO₂ involucrado en la reacción proviene del proceso de separación por membrana, consiguiéndose así, su transformación a productos de valor agregado, en este ejemplo específico en gas de síntesis (CO+H₂) [11].

Reformado de Metano con CO₂:



En el presente trabajo estableció por objetivo la fabricación de membranas bifásicas para separar CO₂ a altas temperaturas. Se pone especial énfasis en el establecimiento de las condiciones de procesamiento para la obtención de soportes de membrana porosos

mediante el uso de grafito como formador de poro y el posterior uso de dichos soportes para la obtención, por infiltración con carbonatos fundidos, de membranas libres de defectos, que expongan alta selectividad y estabilidad térmica y química. Los materiales estudiados para fungir como la fase conductora iónica de oxígeno en la membrana bifásica fueron óxidos de cerio (CeO_2) co-dopado con Sm^{+4} y Cu^{2+} . La fase de carbonatos utilizada fue una mezcla ternaria de K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2CO_3 . Se eligió este sistema de estudio con base en las propiedades de estabilidad química y alta conductividad iónica de oxígeno ampliamente reportados para los materiales basados en CeO_2 [12-14]. Además, de manera específica, se ha reportado que el uso de co-dopajes de CuO , aun en pequeñas concentraciones (1% mol), promueve la obtención de microestructuras con tamaño de grano refinado, así como la densificación en materiales basados en CeO_2 , y consecuentemente mejora sus propiedades de conductividad [15].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los polvos por el método de combustión de citratos precursores y su caracterización

Se sintetizaron polvos cerámicos de composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ por el método de combustión de citratos precursores. Se usó ácido cítrico anhidro (Alyt, 99.98%), nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (SIGMA-ALDRICH 99.9%) , nitrato de samario hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) SIGMA-ALDRICH 99.9%, y nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (SIGMA-ALDRICH 99.98%), en una relación molar de cationes metálicos y ácido cítrico de 1:2, estos precursores fueron disueltos en 400 mL de agua desionizada aplicando agitación constante. Posteriormente se realizó la evaporación de la fase líquida a 85 °C, hasta que se obtuvo un precursor viscoso. Una vez obtenido este gel, se aumentó la temperatura del sistema a 350 °C para promover el proceso de auto ignición (*self-ignition*); el cual involucra la combustión del material orgánico presente en el precursor y la formación del óxido cerámico. El polvo cerámico obtenido, se calcinó a 650 °C durante 15 horas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min para completar la eliminación de los componentes orgánicos remanentes, así como la cristalización del material.

La identificación de las fases obtenidas se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance. El estudio de la microestructura y morfología de los polvos cerámicos obtenidos se realizó por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para lo cual se utilizó un microscopio JEOL JSM-6701F. De igual manera se realizó el análisis por espectroscopía RAMAN para corroborar la obtención de la fase deseada y de manera específica para analizar la incorporación de los cationes dopantes de Sm^{4+} y Cu^{2+} en la estructura de la ceria.

2.2 Fabricación de los soportes de membrana porosos y su caracterización

Se fabricaron soportes de membrana porosos y con configuración de disco mediante prensado uniaxial y el uso de polvos de grafito como formador de poro. Para lo anterior, se mezclaron los polvos cerámicos previamente sintetizados con grafito marca NATIONAL (polvo espectroscópico), con relaciones de 5-95, 10-90 y 15-85 % peso de polvo de grafito y polvo cerámicos respectivamente. La mezcla se homogenizó en un molino de bolas marca Pascal modelo L9FS durante 15 horas usando una relación en peso de bolas de 1:15; ocupando un volumen de molienda de 40% del contenedor y adicionando un 30 % volumen de etanol para favorecer la molienda. La suspensión que se obtuvo de la molienda se calentó a 80 °C para la evaporación del etanol. Cabe mencionar, que no se observó contaminación significativa derivada de la abrasión del medio de molienda de alúmina. Con los polvos obtenidos se formaron por prensado, soportes de membrana de 30 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor, aplicando una presión uniaxial de 126 MPa en una prensa hidráulica. Los discos en verde obtenidos se sinterizaron en un horno de atmósfera controlada a 950 °C durante 60 horas en aire.

Los soportes porosos obtenidos fueron caracterizados por DRX, MEB, mediciones de porosidad aparente por la técnica de inmersión en nitrógeno líquido (método de Arquímedes), y mediciones de permeación de gas He a temperatura ambiente.

2.3 Fabricación de las membranas bifásicas cerámico-carbonato y su caracterización

Las membranas densas cerámico-carbonato se fabricaron por el método de infiltración directa. El

cual consiste en llenado por capilaridad de los soportes porosos con una mezcla ternaria de carbonatos con composición 42.5, 25 y 32.5% mol de Li_2CO_3 , K_2CO_3 y Na_2CO_3 respectivamente. Dicha composición corresponde a un eutéctico con temperatura de fusión baja (399 °C). A la temperatura de infiltración usada (650°C), la mezcla de carbonatos se encuentra en estado líquido y la viscosidad permite la fácil infiltración del soporte.

2.4 Pruebas de permeación de CO_2

Para realizar las pruebas de permeación de CO_2 se usó el dispositivo experimental que se muestra en la figura 2. La membrana con configuración de disco se fijó con un sello cerámico que tiene la finalidad de evitar el paso directo de los gases de lado de alimentación al lado del permeado. El sello cerámico se compone de 40% peso del compuesto cerámico base $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$, 50% peso de vidrio PyrexTM, 10% peso de óxido de sodio-aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). La formación del sello se logra al aumentar la temperatura del sistema a 900°C, temperatura a la cual se funde la fase vítrea del mismo [9]. El sellado de la membrana se lleva a cabo por uno de las caras del disco; en este caso en el lado de alimentación, (ver detalle en figura 2). El sistema de permeación se alimentó con una mezcla de gases con composición 90%, 5% y 5% de N_2 , He y CO_2 respectivamente. En la cámara externa del arreglo, se alimentó N_2 como gas de arrastre. El gas permeado se analizó mediante cromatografía de gases con el uso de un cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC-2014 equipado con una columna Carboxen 1010 PLOT.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los polvos de ceria codopada ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$)

En lo que respecta a la morfología de los polvos, en la figura 3a se muestran las imágenes del análisis por MEB. Se observa que los polvos están constituidos por agregados de partículas con tamaños de entre 50 y 140 μm . Una característica muy distintiva de los polvos obtenidos por métodos de síntesis química por combustión es la presencia de agregados con alta porosidad abierta y aparentemente interconectada la cual es el resultado de la expulsión de un alto volumen de gases durante la combustión de los precursores. Por otro lado, en la figura 3b se muestra

el difractograma de rayos-X del polvo. Solo se identifican las reflexiones características de la estructura tipo fluorita de la CeO_2 ; es decir, el análisis sugiere la obtención de materiales cristalinos tras su calcinación a 650 °C, así como la formación de la solución sólida base CeO_2 para la composición estudiada. La estructura cristalina fue identificada e indexada con la base de datos JCPDS carta no. 34-394.

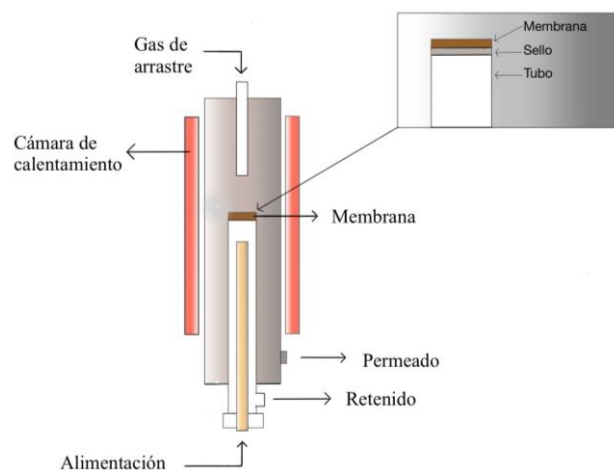


Figura 2. Esquema del arreglo instrumental para evaluación de las propiedades de permeación de gases a alta temperatura. Se muestra en detalle, el sellado de la membrana.

Aunado a lo anterior, en la figura 4, se muestra el espectro Raman de la muestra. El espectro obtenido presenta dos bandas ubicadas a aproximadamente 460 y 570 cm^{-1} . La banda a 460 cm^{-1} corresponde al modo de vibración simétrico F_2g de los átomos de oxígeno que rodean los átomos de Ce en la estructura tipo fluorita de la ceria [16]. Por su parte, las bandas alrededor de 570 cm^{-1} son atribuidas a la presencia de vacancias de oxígeno en el material [16]. Dichas vacancias pueden ser intrínsecas debido al conocido comportamiento redox del catión cerio y su transición reversible entre sus estados $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ y por supuesto la contribución por vacancias extrínsecas formadas por el dopaje (ecuaciones 3-4). Dado que el espectro no presenta otras bandas características; por ejemplo, la del Sm_2O_3 (~360 cm^{-1}) o la del óxido de cobre (~292, 335, 622 cm^{-1}) [17] los resultados obtenidos sugieren que los cationes dopantes se han incorporado a la estructura cristalina del solvente.

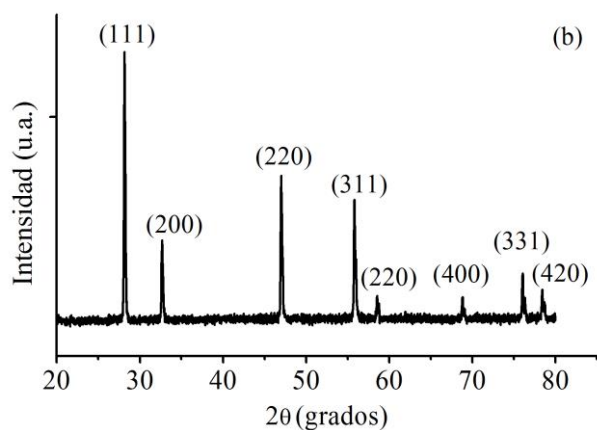
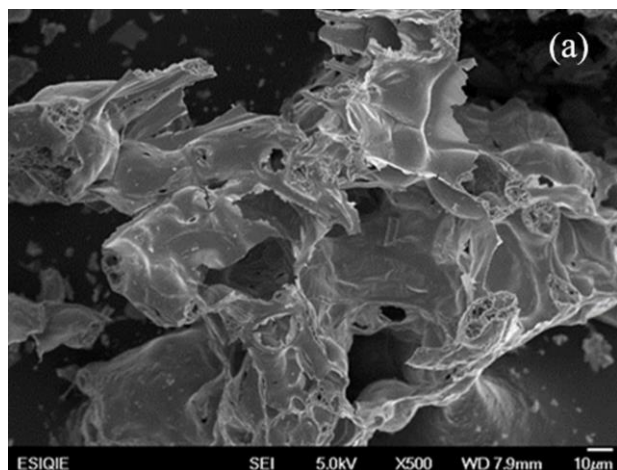


Figura 3. a) Imágenes de MEB de los polvos $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2.6}$ sintetizados por combustión y calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h y b) difractograma de rayos-X de los polvos cerámicos calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h.

La incorporación de los cationes dopantes en la red se describe por las siguientes reacciones de defectos usando la notación de Kroger Vink:

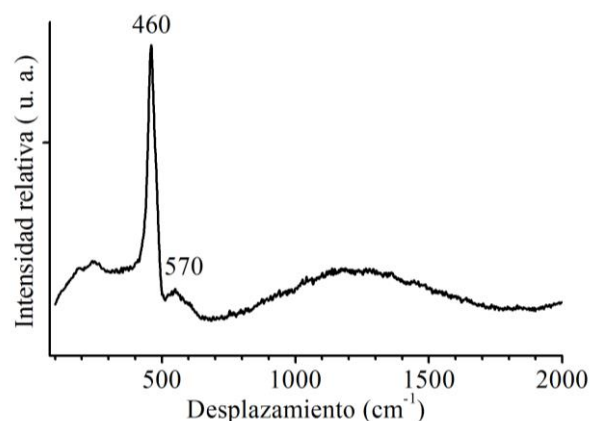
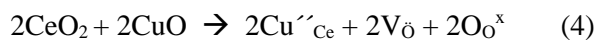


Figura 4. Espectro Raman de los polvos cerámicos $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2.6}$.

3.2 Preparación, caracterización microestructural y estabilidad térmica de los soportes de membrana

La preparación de las membranas implica en una primera etapa, el prensado de los polvos sintéticos y su posterior sinterización incipiente para la obtención de discos porosos. Dichos discos serán de aquí en adelante denominados como soportes de membrana, teniendo en mente que la fabricación de la membrana densa final requiere de la infiltración de los discos porosos con los carbonatos fundidos.

Es importante mencionar que los materiales basados en CeO_2 presentan dificultades para su sinterización, por lo tanto, como parte del análisis del comportamiento de los soportes durante su densificación, es importante establecer correctamente la temperatura y tiempos de sinterización requeridos para la fabricación de los soportes de membrana con microestructura porosa. En la figura 5 se muestran las curvas de porcentaje de contracción lineal contra temperatura obtenidas del análisis de las muestras en verde fabricadas por prensado uniaxial de polvos. El estudio se realizó en atmósfera de aire y en CO_2 . Primeramente, en lo que respecta a la curva de dilatometría obtenidas en atmósfera de aire, la muestra presenta una contracción significativa como resultado del proceso de densificación y la consecuente eliminación de la porosidad. La muestra presentó un porcentaje de contracción máxima de aproximadamente 17.2% al término de la prueba a los $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, el comportamiento del material durante su densificación presenta ciertas diferencias al llevarse a cabo en atmósfera de CO_2 . Algunos estudios

realizados sobre materiales isoestructurales de la CeO_2 tales como el UO_2 , han mostrado efectos benéficos al usar una atmósfera parcialmente oxidante de CO_2 durante la densificación a baja temperatura [18,19]. En el presente trabajo, los resultados muestran cambios en la cinética de densificación especialmente a temperaturas de sinterización mayores de $950\text{ }^\circ\text{C}$; por debajo de esta temperatura, ambas muestras presentan el mismo nivel de contracción (densificación) a aproximadamente $720\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas mayores de $950\text{ }^\circ\text{C}$, el proceso de densificación se ve favorecido en el caso de usar la atmósfera oxidante de aire; es decir, estos resultados no sugieren un efecto favorable de la atmósfera de CO_2 para modificar las condiciones de tratamiento térmico de la muestra.

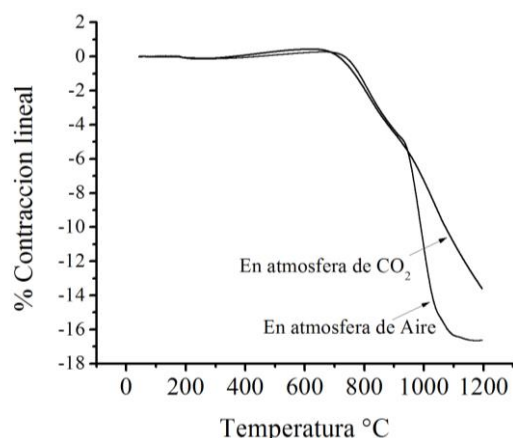


Figura 5. Curvas de dilatación de los soportes de membrana. Se muestra comparativamente el efecto de las atmósferas de aire y CO_2 en la densificación de la muestra.

Aunado a lo anterior, con la finalidad de fabricar soportes con una fracción de volumen de poros adecuada para contener de 30 - 40% volumen de carbonatos fundidos, así como la obtención de características de porosidad abierta e interconectada; los soportes de membrana fueron obtenidos usando diferentes cantidades de grafito como agente formador de poro. Dichas características de la porosidad son de gran importancia ya que de ello depende la correcta incorporación de la fase de carbonatos fundidos, así como el transporte de las especies CO_3^{2-} a través de la membrana. En este sentido el grafito y otros materiales carbonáceos tal como el negro de humo ha sido usados de manera efectiva como formadores de poro para la

fabricación de materiales con porosidades de entre 30-80 % en volumen [20, 21]. De hecho, se ha reportado recientemente, el uso de partículas de grafito esferoidal para la fabricación de soportes macroporosos para membranas de permeación de oxígeno; en donde se observó una mejora significativa de las propiedades de permeación de dichos soportes de membrana como resultado de la obtención de porosidad altamente interconectada y tamaños de poro de 5- 20 μm [22]. En el presente trabajo se adicionaron cantidades del 5, 10 y 15 % en peso de grafito. En la figura 6a, se muestra una imagen de MEB de las partículas de grafito usadas, las cuales presentan una distribución de tamaños amplia constituida por partículas individuales que van desde el orden de 1 μm hasta tamaños mayores a los 40 μm . Al observar lo anterior y con la finalidad de obtener soportes con una microestructura porosa homogénea y con una distribución de tamaños de poro más estrecha, los polvos cerámicos fueron mezclados con las diferentes cantidades del formador de poro y subsecuentemente procesados por molienda convencional en húmedo (sección 2.2). En la figura 6b se muestra la imagen de MEB de la mezcla de polvos $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2.5}$ con 5% peso de grafito después del proceso de molienda. Como puede observarse, el proceso de molienda garantiza la distribución homogénea de ambos componentes en la mezcla, así como la reducción en tamaño de las partículas gruesas que inicialmente estaban presentes en los polvos de grafito. La mezcla de polvos obtenidos por molienda se usó para el prensado de discos.

Con base en el análisis de los datos de dilatación, se diseñó el proceso de sinterización incipiente de los soportes porosos. El proceso incluye tiempos de permanencia como se esquematiza en la figura 7. Los tiempos de permanencia a 300 y 575 $^\circ\text{C}$ se establecieron con la finalidad de evitar que se fracturaran las membranas por la rápida eliminación de los aditivos y del formador de poro respectivamente. La tercera etapa de permanencia corresponde a la temperatura de sinterización (950 $^\circ\text{C}$) por 60 horas. Estos periodos prolongados garantizan la completa remoción del formador de poro) y la coalescencia entre las partículas cerámicas que constituyen el soporte poroso. Finalmente, se utilizó una rampa de enfriamiento de 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

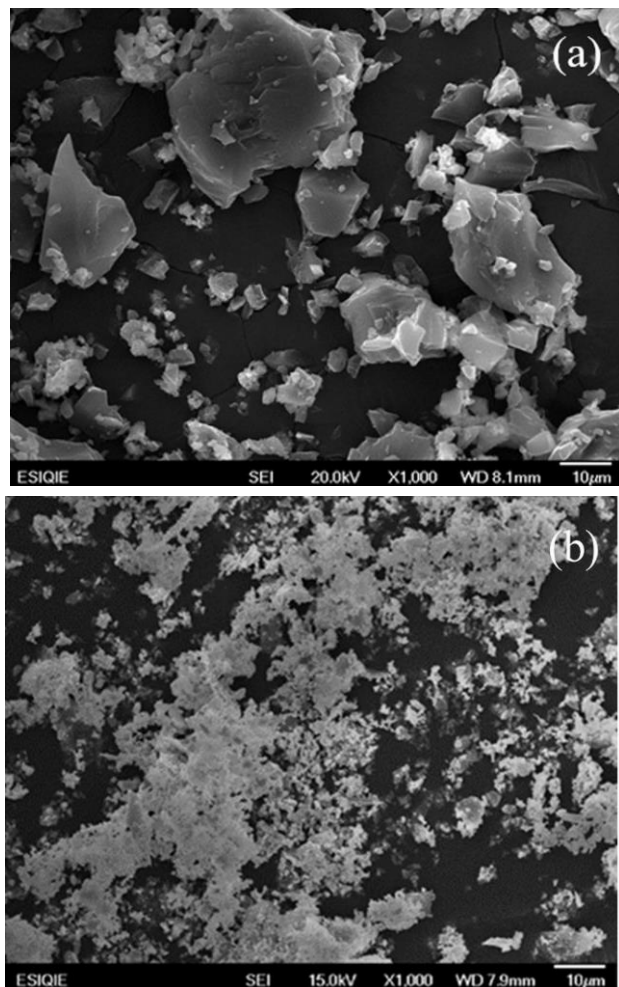


Figura 6. Imágenes de MEB de a) el polvo de grafito utilizado como formador de poro y b) mezcla del cerámico y grafito para la fase sólida obtenida por molienda.

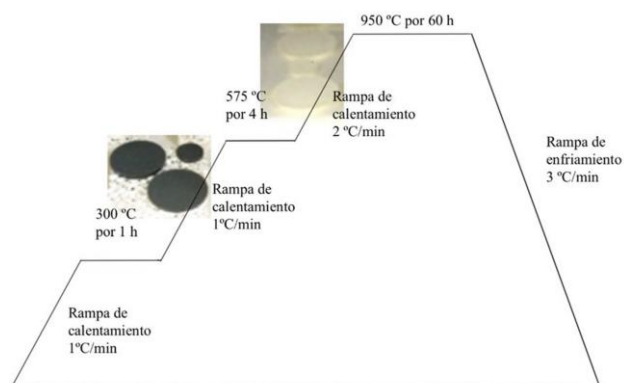


Figura 7. Ciclo de calentamiento para la obtención de los soportes porosos mediante sinterización incipiente y el uso de grafito como formador de poro.

En la figura 8 se presentan las microestructuras de los soportes obtenidos. Como se esperaba, los diferentes contenidos de formador de poros dan lugar a la obtención de una microestructura altamente porosa. Dicha microestructura es imperativa para la fabricación de las membranas bifásicas pues como se mencionó, la porosidad permite la incorporación de la fase de carbonatos. El volumen de porosidad aparente calculado por el método de Arquímedes [23] (sección 2.2) fue de 44, 59 y 68 % en volumen con las adiciones de 5, 10 y 15% en peso de grafito respectivamente. El cálculo de porosidad obtenidos para los soportes de membrana, son congruentes con las características microestructurales observadas en las imágenes de MEB. Considerando dichas microestructuras porosas, puede considerarse que el volumen de poro (en su mayoría porosidad abierta) presente en los soportes corresponde al volumen de la fracción de carbonatos en la membrana obtenida después de la infiltración.

Ortiz et al. [9] realizaron un estudio sistemático sobre el efecto de la microestructura porosa de los soportes en las propiedades de permeación de una serie de membranas bifásicas de perovskita (LSF)-Li-Na-K-CO₃. Los resultados de dicho estudio muestran la importancia que tiene la fracción de porosidad y también las características microestructurales como la interconectividad y tortuosidad de poros. Con base en lo anterior se realizaron adicionalmente pruebas de permeación de gas helio en los soportes fabricados. Los valores de permeación calculados en condiciones de estado no estacionario a 200KPa de presión de alimentación fueron de 5.95×10^{-7} , $1.65 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ al usar adiciones de 5 y 10% en peso de grafito respectivamente. Estos resultados sugieren que la porosidad obtenida es altamente interconectada y entonces los poros constituyen canales para el transporte efectivo de los iones carbonato una vez que se obtenga la membrana infiltrada.

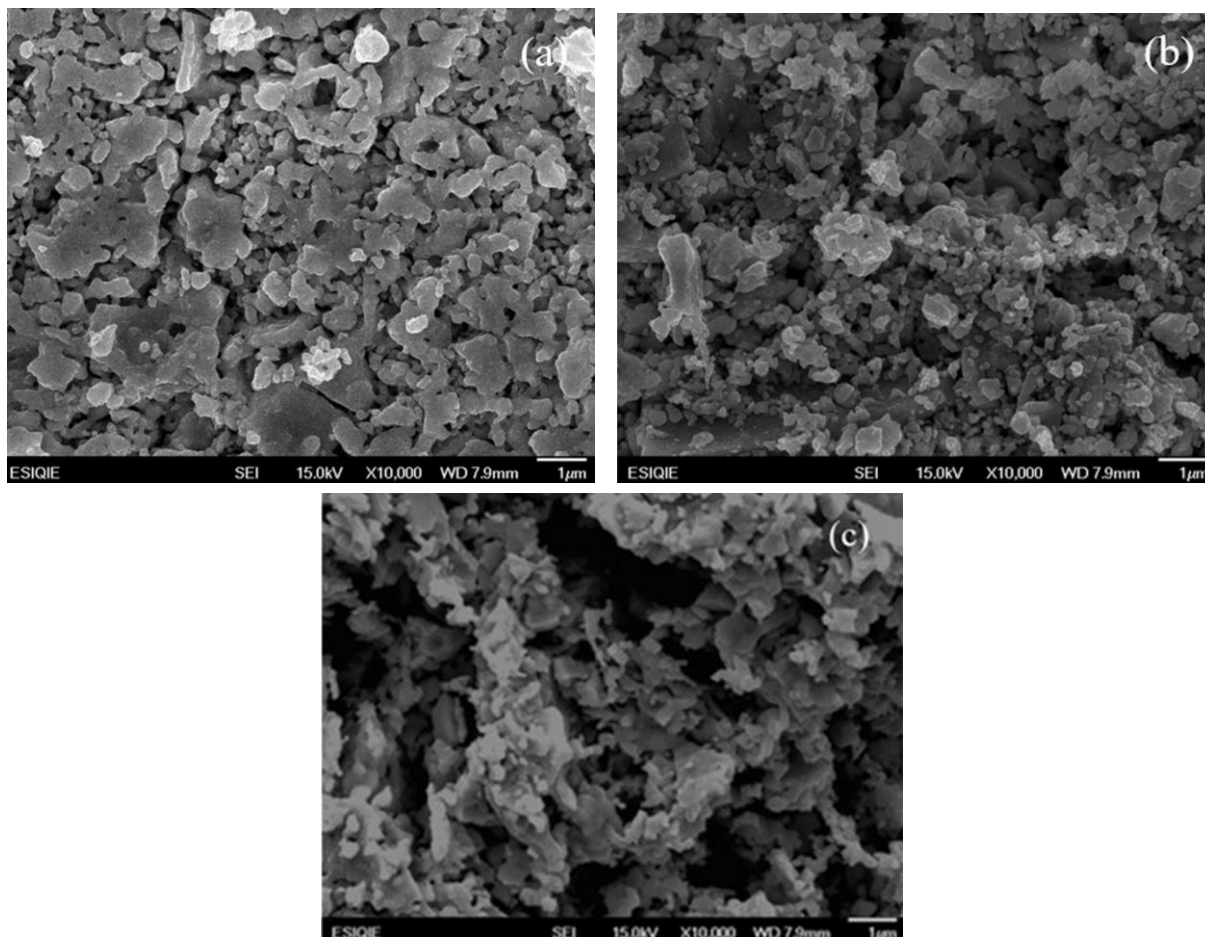


Figura 8. Imágenes MEB de los soportes de membrana sinterizados a 950°C con: a) 5% peso de grafito, b) 10% peso de grafito y c) 15% peso de grafito.

3.3 Caracterización de las membranas bifásicas y su evaluación en la separación de CO₂

Posteriormente a las pruebas de permeación se realizó la impregnación de los soportes porosos con los carbonatos fundidos, para la cual se utilizó una mezcla eutéctica compuesta por carbonatos de Li₂CO₃, Na₂CO₃ y K₂CO₃. Ésta mezcla se calentó a 650 °C para tener los carbonatos en fase líquida, después se puso en contacto una cara del soporte cerámico con los carbonatos fundidos los cuales llenan la microestructura porosa abierta por medio de las fuerzas capilares. Al finalizar la impregnación, la membrana bifásica se enfrió lentamente para solidificar los carbonatos y remover el exceso de los mismos de la superficie de la membrana mediante pulido.

Es importante mencionar que el soporte de 68 % volumen de porosidad, el cual fue obtenido con la adición de 15% de grafito presentó resistencia

mecánica muy baja lo cual impide la fabricación de la membrana bifásica por infiltración, debido a la formación de grietas durante la solidificación de los carbonatos fundidos una vez incorporados a dicho soporte. Con base en lo anterior, únicamente fueron preparadas y evaluadas las membranas bifásicas a con los soportes de 44 y 59 % volumen de porosidad.

En la Figura 9 se muestra la microestructura de una membrana bifásica infiltrada; la parte clara corresponde a la fase cerámica, mientras que la fase oscura a los carbonatos. La imagen de MEB fue tomada usando la técnica de electrones retrodispersados. El contraste de fases observado se debe a la diferencia en pesos atómicos de los elementos constituyentes de ambas fases; es decir, de la fase sólida con elementos pesados (Ce, Sm, Cu) es la fase más clara o brillante, mientras que la fase oscura corresponde a la fase de carbonatos constituida por elementos más ligeros. Las membranas infiltradas presentaron valores de

permeación del orden de $3-8 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, es decir la permeación disminuye en alrededor de 4 órdenes de magnitud con respecto a los valores de permeación observados en los soportes. Lo anterior es un indicativo de la obtención de membranas densas por infiltración directa de los carbonatos con un correcto llenado de la porosidad abierta con los carbonatos.

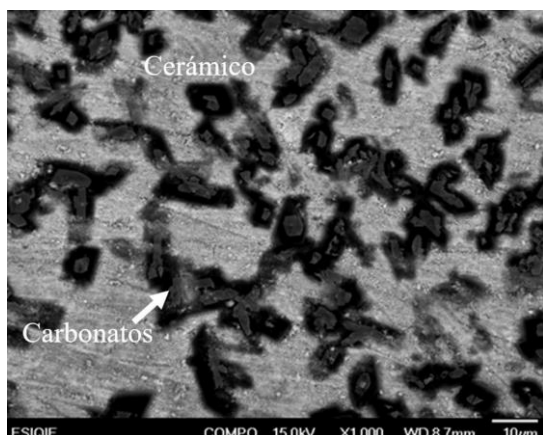


Figura 9. Imagen de MEB de la membrana densa cerámico-carbonato.

En la figura 10a se presentan las curvas de permeación contra temperatura de las membranas fabricadas. Se puede observar que, en ambos casos, las membranas presentan un aumento del flujo de permeación en función de la temperatura de operación. Los valores de permeación se encuentran en el intervalo de 0.8×10^{-7} a $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$; los cuales son significativamente grandes considerando que la evaluación de las membranas se realizó a presiones parciales de CO_2 bajas ($P_{\text{CO}_2} = 0.05$). Además, los valores de permeación son mayores en el caso de las membranas preparadas con soportes a su vez preparados con adiciones de 5% grafito (44 % volumen de poros infiltrados con carbonatos). El hecho de que la membrana fabricada con el soporte de menor fracción en volumen de poros presentara el mejor desempeño, es congruente con el hecho de que éste, debe presentar una mayor conducción iónica en el material y que por lo tanto se promueve el transporte de CO_2 . Cabe enfatizar que ambas membranas evaluadas presentaron valores de selectividad muy altos ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{He}} = 332$) los cuales sugieren la obtención de membranas altamente densas y libres de defectos (grietas). Es importante mencionar, que los valores de permeación de He se determinaron de manera simultánea en las pruebas de permeación de CO_2 para monitorear la calidad del

sello y de la membrana y de ser necesario corregir los valores de permeación del gas de interés (CO_2). La permeación de He fue mínima a pesar de que esta molécula de gas tiene un diámetro cinético mucho menor que el CO_2 . Nuevamente estos resultados garantizan las propiedades de permeación selectiva observada en las membranas. No se observaron variaciones en los flujos de permeación de CO_2 al monitorearlos por un periodo total de 7 horas.

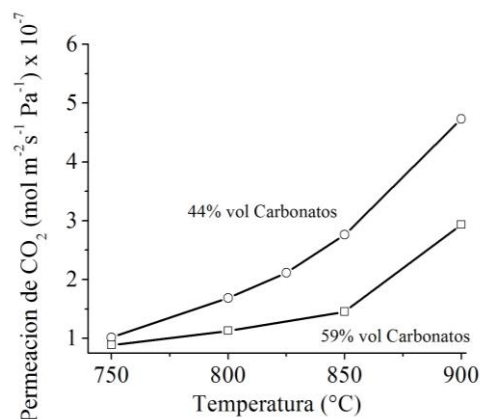


Figura 10. a) Curvas de permeación de CO_2 en función de la temperatura.

Finalmente, en la tabla 2 se presentan las características generales, los valores de permeación y los datos de selectividad de diversas membranas cerámico-carbonatos estudiadas para la separación selectiva de CO_2 a temperaturas de entre $650-900^\circ\text{C}$. Se incluyen los datos de membranas fabricadas a base de materiales tipo fluorita basados en CeO_2 similares al sistema de estudio usado en el presente trabajo. Es importante hacer notar la magnitud de los valores de permeación obtenidos en este estudio, así como los valores del factor de separación, los cuales son superiores a los previamente reportados para otros sistemas similares. Con base en los resultados obtenidos, la mejora en el desempeño de las membranas podría atribuirse a la obtención de los soportes con porosidad abierta e interconectada al usar grafito como formador de poro. Dichas características de la porosidad permiten por un lado la completa incorporación de la fase de carbonatos fundidos, pero además el transporte efectivo de las especies iónicas de CO_3^{2-} a través del volumen de la membrana. De igual manera, los valores altos de selectividad se pueden atribuir a la obtención de membranas libres de defectos microestructurales como resultado del correcto procesamiento de las membranas.

Tabla 2. Tabla comparativa entre los valores de permeación de diferentes sistemas de membrana cerámico-carbonatos.

Fase Cerámica	Composición de la fase de Carbonatos fundidos	Características de la membrana	Método de preparación	Permeación (mol.s. ⁻¹ m. ⁻² Pa. ⁻¹)	Factor de separación α (CO ₂ /N ₂)	Referencia y año
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	Membrana en forma de disco (0.35-1.5 mm)	Prensado uniaxial e infiltración directa	4.77 x 10 ⁻⁸ (a 900 °C)	225	[24] (2010)
Ceria dopada con 10 mol% de Gadolinia (GDC)	Li-Na-K ₂ CO ₃ Li-Na ₂ CO ₃	Membrana delgada (200-400 μ m)	Vaciado de Cintas e infiltración <i>in situ</i>	3.0 x10 ⁻⁸ (a 800 °C)	> 2	[25] (2011)
Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O ₃	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana delgada soportada (50 μ m)	Membrana delgada soportada obtenida por técnica de Deposito por immersion (<i>Dip coating</i>)	1.1 x 10 ⁻⁸ (a 650°C)	2	[26] (2012)
Zirconia estabilizada con 8mol% de Ytria (YSZ)	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana delgada soportada (10 μ m)	Membrana delgada soportada obtenida por técnica Deposito por immersion (Dip coating)	~ 7.8x10 ⁻⁸	---	[27] (2013)
La _{0.85} Ce _{0.1} Ga _{0.3} Fe _{0.65} Al _{0.05} O _{3-δ}		Membrana de 750 μ m	Prensado uniaxial	0.6 x 10 ⁻⁸	---	28 2014
Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	Membrana en forma de disco	Prensado uniaxial y sinterización convencional	0.7 mL/min cm ² 700°C	---	29 (2017)
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95}	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	Membrana tubular	Procesamiento coloidal	0.3 mL/min cm ² a 700°C	---	30 (2017)
Ce _{0.8} Sm _{0.19} Cu _{0.01} O _{1.9}	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana en forma de disco 1.5 mm	Prensado uniaxial y uso de formador de poro	5 x 10 ⁻⁷ (a 900 °C)	332	(2017) El presente estudio.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron soportes de membrana porosos por prensado uniaxial a partir de polvos cerámicos con composición Ce_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_{2- δ} sintetizados por el método de combustión de citratos precursores. El uso de grafito como formador de poro permite la obtención de soportes de membrana con microestructuras altamente porosas e interconectadas. Las adiciones de dicho formador de

poro en cantidades de 5 y 10% peso son adecuadas para la obtención de los soportes. Estos materiales son estables en atmósferas ricas en CO₂ y temperaturas de entre 700- 900 °C. Se lograron preparar membranas bifásicas cerámico-carbonato densas y libres de defectos microestructurales por el método de infiltración directa con carbonatos fundidos. Las membranas fabricadas son altamente selectivas (α CO₂/He) =332) y presentan valores de permeación considerablemente altos (0.8-5 x 10⁻⁷

mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹) en las condiciones de evaluación estudiadas de presión parcial de CO₂ (P_{CO₂}=0.05) y temperatura (700-900°C).

5. AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo ha sido financiado por el Instituto Politécnico Nacional IPN-México a través del programa de Proyectos de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico de la SIP-IPN No. 20181055. J. Ortiz-Landeros agradece además el apoyo recibido mediante los programas SIBE-IPN y EDI-IPN.

6. REFERENCIAS

- [1]. Bains P, Psarras P, Wilcox J. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017; 63, 146-172.
- [2]. Leeson D, Fennell P, Shah N, Petit C, Mac Dowell N. *Energy Procedia*. 2017; 114, 6297-6302.
- [3]. Wang Y, Zhao L, Otto A, Robinius M, Stolten D. *Energy Procedia*. 2017; 114, 650-665.
- [4]. Alonso A, Moral-Vico J, Ahmad-Abo M, Busquets-Fité M, Komilis D, Puentes V, Sánche A, Font X. *Science of The Total Environment*. 2017; 595, 51-62.
- [5]. Seul-Yi L, Soo-Jin P. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015; 23, 1-11.
- [6]. Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Alqaheem Y, Alomair A, Pérez A, Rana M. *Separation and Purification Technology*. 2017; 188, 431-450.
- [7]. Dong X, Lin Y.S. *Journal of Membrane Science*. 2016; 520, 907-913.
- [8]. Yang Z, Zhu Y, Han M. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017; 723, 70-74.
- [9]. Ortiz-Landeros J, Norton T, Lin Y.S. *Chemical Engineering Science*. 2013; 104, 891-898.
- [10]. Chen T, Yu B, Zhao Y, Li Y, Lin Y.S. *Journal of Membrane Science*. 2017; 540, 477-48.
- [11]. Anderson M, Lin Y.S. *American Institute of Chemical Engineers AIChE J*. 2013; 59 (6) 2207-2218.
- [12]. Babu A S, Bauri R, Reddy S. *Electrochimica Acta*. 2016; 209, 541-550.
- [13]. Gihyun K, Naesung L, Ki-Beum K, Byung-Kook K, Jun-Young P. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013; 38 (3) 1571-1587.
- [14]. Lu Z, Yang Z, He B, Castleton C, Hermansson K. *Chemical Physics Letters*. 2011; 510 (1-3) 60-66.
- [15]. Dong Y, Hampshire S, Zhou J, Dong X, Lin B, Meng G. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; 31, 2365-2376.
- [16]. Murugan R, Kashinath L, Subash R, Sakthivel P, Byrappa K, Rajendran S, Ravi G. *Materials Research Bulletin*. 2018; 97, 319-325.
- [17]. Hagemanna H, Bill H, Sadowski W, Walker E, François M. *Solid State Communications*. 1990; 73, 447-451.
- [18]. Anantharaman B A, Bauri R. *Ceramic International*. 2013; 39, 9421-9428.
- [19]. Amato I, Colombo R L, Protti A M. *Nuclear Science and Engineering*. 1963; 16 (1) 137-138.
- [20]. Prestat M, Morandi A, Heel A, Holzer L, Holtappels P, Graule T.J. *Electrochemistry Communications*. 2010; 12, 292-295.
- [21]. Liu J, Li Y, Li Y, Sang S, Li S. *Ceramics Intewrnational*. 2016; 42, 8221-8228.
- [22]. Haugen A, Gurauskis J, Kaiser A, Sogaard M. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017; 37, 1039-1047.
- [23]. Harry K, Jhonson A. *Journal of Archaeological Science*. 2004; 31, 1567-1570.
- [24]. Anderson M, Lin Y.S. *Journal of Membrane Science*. 2010; 357, 122-129.
- [25]. Wade J. L, Lee C, West A. C, Lackner K. S. *Journal of Membrane Science*. 2011; 369, 20-29.
- [26]. Rui Z, Anderson M, Li Y, Lin Y.S. *Journal of Membrane Science*. 2012; 417-418, 174-182.
- [27]. Lu B, Lin Y.S. *Journal of Membrane Science*. 2013; 444, 402-411.
- [28]. Norton T T, Lin Y.S. *Solid State Ionics*. 2014; 263, 172-179.
- [29]. Chen T, Yua B, Zhao Y, Lin Y.S. *Journal of Membrane Science*. 2017; 540, 477-484.
- [30]. Yang Z, Zhu A, Han M. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017; 723, 70-74.