

Proyecto Fin de Carrera

Grado en Ingeniería Química

Evaluación del comportamiento termoquímico de membranas de intercambio iónico bajo unas condiciones reales de oxidación.

Autor: Rafael Ramírez Reina

Tutor: Esmeralda Portillo Estévez

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



Proyecto Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

**Evaluación del comportamiento termoquímico de
membranas de intercambio iónico bajo unas
condiciones reales de oxidación.**

Autor:

Rafael Ramírez Reina

Tutor:

Esmeralda Portillo Estévez

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2021

Proyecto Fin de Grado: Evaluación del comportamiento termoquímico de membranas de intercambio iónico bajo unas condiciones reales de oxicomustión.

Autor: Rafael Ramírez Reina

Tutor: Esmeralda Portillo Estévez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

A mi querida familia

A mis apreciados maestros

Agradecimientos

Este proyecto pone fin a la consecución del título de Ingeniero Químico y en este momento tengo la oportunidad de agradecer a todos los que me han permitido lograrlo.

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia por su incansable apoyo, a mis padres, a mi hermano y a mis tíos que no han dejado de confiar en mí y que han estado para comprenderme y animarme en cualquier momento y a mis abuelos que siempre han estado presentes en mis pensamientos. Gracias por creer en mí, incluso cuando yo no lo hacía, sin vosotros esto no sería posible, me habéis dado constantemente la fuerza para levantarme y continuar.

Por supuesto agradecer a mi tutora Esmeralda Portillo Estévez por su orientación, comprensión y ayuda incondicional a lo largo de esta etapa, en la que he aprendido mucho.

Y no menos importante, dar a las gracias a mis amigos, Oscar, Mario, Juanmi, Paco y Curro que han estado presente desde que inicié esta carrera de fondo y han conseguido hacerla más fácil, gracias por vuestro apoyo, sin dejar atrás las nuevas motivaciones que han venido para dar un último tirón cuando ya no me quedaban fuerzas.

Al resto de mi familia y amigos, gracias por todo.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar las propiedades termoquímicas de las membranas de intercambio iónico (ITM) bajo unas condiciones reales de oxidación en modo four-end, recopilando con esto datos que aporten información sobre materiales óptimos para su correcta integración en instalaciones de generación eléctrica capaces de capturar el CO₂ generado.

Es conocido que las membranas de intercambio iónico presentan unas características idóneas para su incorporación en procesos de oxidación con sistemas de captura y almacenamiento de dióxido de carbono. Previamente al desarrollo de ensayos experimentales, se ha realizado un estudio y selección de materiales aptos para su uso como membranas para producción de oxígeno. Dentro de la amplia gama de materiales, se ha seleccionado dos materiales de tipo fluorita (CGO e YSZ), dos de tipo perovskita (LSFC y BSFC) y uno de doble fase (70CGO/30LSFC) por sus buenos resultados en cuanto a conducción mixta de iones y electrones y su estabilidad fisicoquímica. Aparte de los materiales, fue necesario recopilar información acerca de las condiciones de operación que ayudasen a probar las principales características de los materiales empleados.

Para conseguir los resultados necesarios de este trabajo, se han llevado a cabo una serie de experimentos, considerando cinco materiales ITM distintos con cinco atmósferas de gases distintas, combinando unas mismas condiciones de operación y distintas membranas ITM o una misma membrana ITM y distintas atmósferas de trabajo.

Una vez tratadas las muestras se pasa a la fase analítica para comprobar su estabilidad fisicoquímica. Para ello las técnicas de caracterización llevadas a cabo son un análisis gravimétrico, un microscopio de barrido electrónico (SEM-EDX) y la espectroscopía de infrarrojos (IR). Este conjunto de pruebas arroja la información estructural, composicional y morfológica necesaria para su evaluación termoquímica. La realización de estas técnicas ha sido en la Universidad de Sevilla y Universidad de Surrey.

Una vez recogidos los resultados, se procede a un análisis e interpretación minuciosos de los mismos, a través de un estudio comparativo entre dichos valores para finalmente, llegar a la conclusión de que el material más apropiado para su uso es la CGO por ser el material más resistente en los desarrollados en este trabajo de fin de grado.

Abstract

The objective of this Final Degree Project is to study the ion exchange membranes (ITM) thermochemical properties under oxy-fuel combustion real conditions of in four-end mode, thus compiling data that provide information on optimal materials for their correct integration in electricity generation facilities capable of capturing the CO₂ generated.

It is known that ion exchange membranes have ideal characteristics for their incorporation in oxy-combustion processes with carbon dioxide capture and storage systems. Prior to the development of experimental tests, a study and selection of materials suitable for use as membranes for oxygen production has been carried out. Within the wide range of materials, two fluorite-type materials (CGO and YSZ), two perovskite-type (LSFC and BSFC) and one double-phase (70CGO/30LSFC) have been selected for their good results in terms mixed conduction of ions and electrons and their physicochemical stability. Apart from the materials, it was necessary to collect information about the operating conditions to help test the materials used main characteristics.

To achieve the necessary results of this work, a series of experiments have been carried out, considering five different ITM materials with five different gas atmospheres, combining the same operating conditions and different ITM membranes or the same ITM membrane and different atmospheres of job.

Once the samples have been treated, they go to the analytical phase to check their physicochemical stability. For this, the characterization techniques carried out are a gravimetric analysis, a SEM-EDX (Scanning Electron Microscope) and an IR (Infrared Spectroscopy). This set of tests provides the structural, compositional and morphological information necessary for its thermochemical evaluation. These techniques have been carried out at the University of Seville and the University of Surrey.

Once the results have been collected, a detailed analysis and interpretation of the same is carried out, through a comparative study between said values to finally reach the conclusion that the most appropriate material for its use is the CGO because it is the most resistant material in those developed in this final degree project.

Índice

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Índice de Tablas	xvii
Índice de Figuras	xix
Notación	xxii
1 Introducción	1
1.1 <i>Marco conceptual</i>	2
1.1.1 Demanda energética mundial y control de emisiones de CO ₂	7
1.1.2 Tecnologías de capturas de CO ₂	18
1.2 <i>Antecedentes, objetivos y alcance</i>	29
2 Estado del arte	31
2.1 <i>Introducción</i>	32
2.2 <i>Tecnologías de membrana de intercambio iónico</i>	36
2.2.1 Introducción	36
2.2.2 Fundamento teórico: Mecanismo de transporte de oxígeno	37
2.2.3 Naturaleza, composición, síntesis, geometría y sinterización	41
2.2.4 Condiciones de operación	53
2.3 <i>Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica</i>	57
2.3.1 Aplicaciones de la tecnología de ITM para una producción de combustible sostenible	58
2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxicomcombustión	61
2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM	64
3 Materiales y métodos	71
3.1 <i>Programa experimental</i>	71
3.1.1 Fase experimental	72
3.1.2 Fase analítica	82
4 Resultados y discusión	88
4.1 <i>Resultados del programa experimental</i>	88
4.1.1 Análisis gravimétrico	88
4.1.2 Análisis composicional	92
4.1.3 Análisis morfológico	98
5 Conclusiones	110
Referencias	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de captura de CO ₂ .	26
Tabla 2. Tecnologías emergentes de captura de CO ₂ .	27
Tabla 3. Ventajas e inconvenientes de las membranas cerámicas (Ladewig & Al-Shaeli, 2017).	37
Tabla 4. Comparación geometría plana y tubular.	52
Tabla 5. Muestras empleadas durante el procedimiento experimental.	73
Tabla 6. Condiciones de operación expuestas en publicaciones sobre el estudio de ITM.	73
Tabla 7. Elementos trazas en gases de combustión de carbón (Vejahati et al., 2010).	75
Tabla 8. Matriz de ensayo en laboratorio.	80
Tabla 9. Condiciones de trabajo del microscopio electrónico de barrido JEOL 6460V (Estévez, 2018).	85
Tabla 10. Resultados análisis gravimétrico.	89
Tabla 11. Cambios físicos observados durante los ensayos.	91
Tabla 12. Análisis morfológico de ITM 1	99
Tabla 13. Análisis composicional EDX de ITM 1.	100
Tabla 14. Análisis morfológico de ITM 2.	101
Tabla 15. Análisis composicional EDX de ITM 2.	102
Tabla 16. Análisis morfológico de ITM 3.	102
Tabla 17. Análisis composicional EDX de ITM 3.	103
Tabla 18. Análisis morfológico ITM 4.	104
Tabla 19. Análisis composicional EDX de ITM 4.	105
Tabla 20. Análisis morfológico ITM 4	106
Tabla 21. Análisis composicional EDX de ITM 5.	107
Tabla 22. Datos permeación O ₂ con distintos materiales, temperaturas y gases de arrastre.	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la temperatura a lo largo de los años (<i>La Relación Entre El CO₂ y Las Altas Temperaturas, En Gráficas Futuro Verde</i> , n.d.).	2
Figura 2. Evolución de la concentración de CO ₂ a lo largo de los años (<i>La Concentración de CO₂ En La Atmósfera Sigue Creciendo a Pesar de Las Medidas Tomadas Por La Crisis Sanitaria</i> , n.d.).	3
Figura 3. Anomalías de temperatura entre enero y diciembre de 2017 (<i>Global Climate Report - Annual 2017 State of the Climate National Centers for Environmental Information (NCEI)</i> , n.d.).	4
Figura 4. Principales eventos relacionados con el cambio climático (Estévez, 2018).	5
Figura 5. Consumo global de energía primaria (<i>Energy - Our World in Data</i> , n.d.).	9
Figura 6. Consumo de energía primaria por región del mundo (<i>Energy - Our World in Data</i> , n.d.).	10
Figura 7. Consumo de energía primaria según la fuente (<i>Energy - Our World in Data</i> , n.d.).	11
Figura 8. Consumo de energía per cápita en distintas economías (<i>Energy - Our World in Data</i> , n.d.).	12
Figura 9. Consumo de energía per cápita en 2019 (<i>Energy - Our World in Data</i> , n.d.).	13
Figura 10. Consumo de energía por fuentes renovables (Looney, 2020).	14
Figura 11. Consumo de energía nuclear (Looney, 2020).	15
Figura 12. Producción de electricidad por distintas fuentes (<i>Energy - Our World in Data</i> , n.d.).	16
Figura 13. Métodos de mitigación de emisiones CO ₂ (<i>Métodos de Captura de Co₂: Innovando Contra El Cambio Climático</i> , n.d.).	16
Figura 14. Esquema de captura y almacenamiento de carbono (Rinaldi et al., 2016).	17
Figura 15. Técnicas de captura de CO ₂ (Abanades et al., n.d.).	21
Figura 16. Captura en postcombustión con sistema de absorción (Vega Borrero, 2011).	22
Figura 17. Captura de CO ₂ en precombustión (Cascón & Lupión, 2012).	24
Figura 18. Captura de CO ₂ en oxidación (<i>CCS Hernán Morales y Cristian Torres</i> , n.d.).	25
Figura 19. Variación de la densidad de CO ₂ en función de la presión y temperatura (Solomon, 2006).	28
Figura 20. Esquema proceso destilación criogénica (<i>Tecnologías de Separación Del Aire - Ingeniería Química</i> , n.d.).	33
Figura 21. Esquema proceso PSA (Scott, n.d.).	34
Figura 22. Separación de oxígeno por ITM (Prakash Rao & Michael Muller, 2007).	34
Figura 23. Número de publicaciones por año y número acumulado de publicaciones sobre membranas de intercambio iónico desde 2001 (Jiang et al., 2018).	35
Figura 24. Pasos involucrados en el transporte de oxígeno (García-Fayos et al., 2020).	38
Figura 25. Difusión de aniones de oxígeno a través de los huecos de oxígeno en una estructura de perovskita (Julio-Fayos, 2017).	39
Figura 26. Estructura ideal fluorita. Las esferas rojas grandes representan iones de O ²⁻ y las esferas pequeñas de color púrpura iones A ⁴⁺ . (Malavasi et al., 2010)	43
Figura 27. (a) Estructura ideal perovskita. (b) Ordenación octaédrica BO ₆ alrededor del catión B (Fu & Itoh, 2011)	44

Figura 28. Esquema membrana de doble fase (Dong et al., 2011).	45
Figura 29. Método de síntesis Pechini (Julio-Fayos, 2017).	46
Figura 30. Esquema de fabricación de membranas ITM (Julio-Fayos, 2017).	47
Figura 31. Estructura típica de membrana de intercambio iónico (Estévez, 2018).	48
Figura 32. Geometría de membrana “plate and frame” (Mohanty & Purkait, 2011).	49
Figura 33. Módulo de membrana en espiral (Rackley, 2010).	50
Figura 34. Distintas configuraciones tubulares (Estévez, 2018).	50
Figura 35. Esquema de separación de oxígeno a través de un ITM con gas de arrastre (four-end) y mediante vacío (three-end) (Stadler et al., 2011).	55
Figura 36. Integración de membranas en un proceso de IGCC (Hashim et al., 2011).	59
Figura 37. Principales etapas de un proceso GTL (Reddy Keshav & Basu, 2007)	60
Figura 38. Proceso de oxidación con integración de membrana (Smart et al., 2011).	62
Figura 39. Diagrama de operación de una ITM en modo four-end (Estévez, 2018).	63
Figura 40. Diagrama de operación de una ITM en modo three-end (Estévez, 2018).	63
Figura 41. Proceso de altas temperaturas con transporte de oxígeno (Kelly, 2014).	65
Figura 42. Desarrollo de tecnología de membranas de Air Products (Julio-Fayos, 2017).	66
Figura 43. Esquema del módulo piloto de OXYCOAL-AC (Pfaff et al., 2012).	67
Figura 44. Diseño generador de oxígeno de IKTS (García-Fayos et al., 2020).	68
Figura 45. Planta de energía de cero emisiones AZEP (Allam, 2009).	69
Figura 46. Esquema de sistema CAR integrado en una planta de energía (Acharya et al., 2007).	70
Figura 47. Unidad de ensayo a escala de laboratorio (Estévez, 2018).	76
Figura 48. Entradas horno precalentador (H-001).	78
Figura 49. Sistema de inyección de vapor de agua.	78
Figura 50. Línea de inyección de gases minoritarios.	79
Figura 51. Horno de ensayo H-002.	79
Figura 52. Salida de la unidad de ensayos.	79
Figura 53. Muestras ITM contenidas en crisoles y colocadas en un potacápsulas.	81
Figura 54. Balanza analítica de precisión.	83
Figura 55. Muestra material ITM sobre vidrio de reloj antes de la pesada.	83
Figura 56. Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con muestras ITM soportadas en una placa de vidrio.	84
Figura 57. Espectrofotómetro de infrarrojos (<i>Bruker - Infrared, Near Infrared and Raman Spectroscopy</i> , n.d.).	87
Figura 58. Cambio de tonalidad LSFC.	92
Figura 59. Cambio de tonalidad BSFC.	92
Figura 60. Espectro IR del material LSFC sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO ₂ y su blanco.	94
Figura 61. Espectro IR del material CGO sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO ₂ y su blanco	95
Figura 62. Espectro IR del material YSZ sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO ₂ y su blanco.	96

Figura 63. Espéctro IR del material 70LSFC/30CGO sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO₂ y su blanco. 97

Figura 64. Espéctro IR del material BSFC sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO₂ y su blanco. 98

Notación

AIE o IEA	Agencia Internacional de la Energía
ASU	Unidad de destilación criogénica para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire
BRICS	Término para referirse conjuntamente a Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica
BSFC	Material cerámico de perovskita de composición $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$
CAC o CCS	Tecnología de captura, transporte y almacenamiento de dióxido de carbono
CAR	Proceso cerámico de recuperación automática térmica
CE	Comunidad europea
COP-21	Cumbre del cambio climático (COP-21) de Diciembre del 2015, celebrada en París
CT	Centrales térmicas
ECR	Técnica de relajación de conductividad eléctrica
EOR	Recuperación de petróleo mejorada (Enhanced Oil Recovery)
ETSI	Escuela Técnica Superior de Ingenieros
FM	Filtros de manga
GEI	Gases de efecto invernadero
GLP	Gases licuados del petróleo
GTL	producción de gas a líquidos
IGCC	Gasificación integrada en un ciclo combinado
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IR	Espectroscopía de infrarrojos
ITM, OTM	Membranas de intercambio iónico a elevada temperatura para la separación de oxígeno
KS-1	Aminas impedidas estéricamente
MCM	Novedoso sistema de oxicomcombustible que utiliza una membrana de transporte de oxígeno con combustible de gas natural

MEA	Etanolamina, también llamada 2-aminoetanol o monoetanolamina
NOAA	Administración Nacional Oceánica y Atmosférica
PIB	Producto interior bruto
PIE	Intercambio isotrópico de pulso
PSA	Sistema de Separación de gases por Adsorción a alta presión
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SOFC	Pilas de combustible de óxido sólido
TEC	Coefficiente de expansión térmica
TFG	Trabajo de fin de grado
TPD	Toneladas de CO ₂ por días
UNDOE	Departamento de Energética de los Estados Unidos
UNFCCC	Naciones unidas sobre el cambio climático
US	Universidad de Sevilla
VSA	Sistema de Separación de gases por Adsorción a presión a vacío
WGS	Reacción Water Gas Shift

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes retos de la humanidad y principales riesgos para el desarrollo sostenible, con grandes consecuencias sociales, económicas y ambientales es el cambio climático. Esta situación medio ambiental es provocada y agravada por las constantes emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), que provienen de sectores industriales como centrales eléctricas, cementeras, minería, transporte, etc. Por este motivo, es fundamental reducir las emisiones de GEI, como el caso del dióxido de carbono (CO_2), así como conseguir una mayor eficiencia energética en los procesos de producción eléctrica que implique un menor uso de combustibles fósiles, causantes de gran parte de las emisiones antropogénicas.

En la sección 1.1.1 se expone la situación energética a nivel mundial. Motivos como el aumento de la población o el desarrollo de tecnologías en la sociedad convierten a los combustibles fósiles en el medio para sostener la demanda energética. Esto conlleva unas consecuencias climáticas importantes, como el aumento de la temperatura o del nivel de los mares y océanos, sequías, deshielo de los polos, etc. En este marco, se plantean medidas de actuación que llevarían a reducir las emisiones de CO_2 en la industria de la producción de energía, hasta alcanzar unos valores factibles para la sostenibilidad del medio ambiente y de la sociedad.

Con relación a esto, en la sección 1.1.2 se mostrarán las principales tecnologías de captura de CO_2 que permiten el uso de combustibles fósiles en la producción de energía sin emitir CO_2 . Una vez analizadas las distintas tecnologías en este ámbito, se profundizará en el desarrollo de materiales que permitan la producción de oxígeno operando a altas temperaturas. Todo lo expuesto, es enfocado a agilizar la incorporación de mejores tecnologías en la captura de CO_2 en la generación eléctrica. El desarrollo de esta tecnología busca una reducción de costes mayor que los mostrados en las plantas de producción de oxígeno a partir de la destilación criogénica (ASU) consiguiendo una pureza oxígeno similar, sin la penalización energética que conlleva su uso.

Para terminar, en el punto 1.2 se hablará de las motivaciones y objetivos, incluyendo la contribución de este Trabajo de Fin de Grado (TFG) en el desarrollo de materiales para las membranas de intercambio iónico (ITM).

1.1 Marco conceptual

Las reiteradas y abundantes emisiones de gases por parte de los países industrializados y en vías de desarrollo provocan importantes modificaciones en el clima global, tales como sequías, inundaciones, huracanes, etc. Estas variaciones climáticas han estado presentes desde los orígenes de la Tierra, sin embargo, en la actualidad se está viviendo un cambio climático catastrófico causado principalmente por el hombre.

Como consecuencia de la llegada de la revolución industrial el consumo de combustibles fósiles aumentó, emitiendo a la atmósfera gran cantidad de GEI que ya existían en la atmósfera. El aumento de estos gases año tras año ha cambiado lo que era una protección natural de la Tierra, en lo que puede ser una gran catástrofe natural y uno de los mayores desafíos de la humanidad.

El efecto invernadero es un fenómeno por el que la energía solar recibida en cada momento por la Tierra que proviene de la radiación solar natural no puede volver al espacio, es decir, cuando rebota en la superficie terrestre se queda atrapada en la Tierra por la barrera de los gases de efecto invernadero que forman una capa que no deja que este calor se vaya (*Efecto Invernadero: Definición y Causas Del Cambio Climático | Ingredientes Que Suman, n.d.*).

Estos gases, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), vapor de agua (H_2O), óxido de nitrógeno (NO) que son algunos de ellos, en función de su concentración deterioran la capa de ozono, encargada de protegernos de la radiación, hasta generar enormes agujeros por los que penetran con mayor fuerza los rayos de sol aumentando por consiguiente la temperatura global. En las Figuras 1 y 2 se puede observar esta tendencia y relación a lo largo de las últimas décadas.

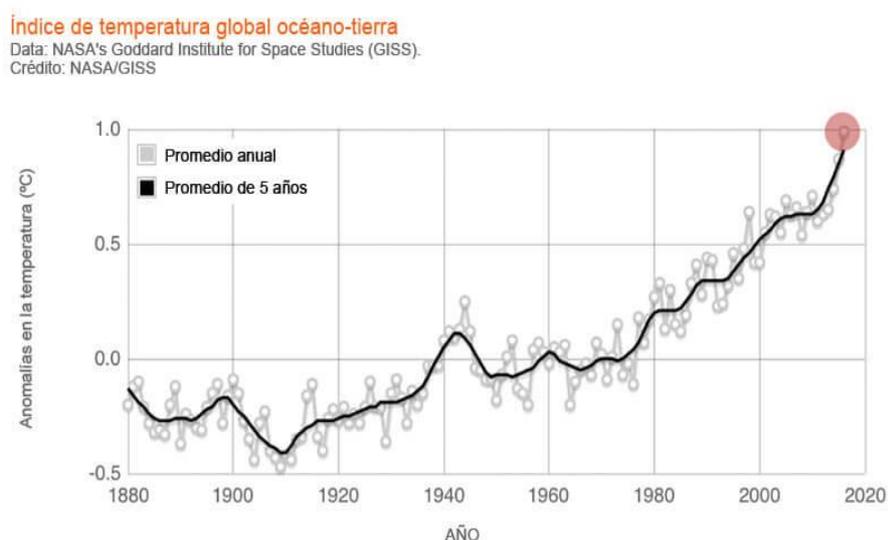


Figura 1. Evolución de la temperatura a lo largo de los años (*La Relación Entre El CO₂ y Las Altas Temperaturas, En Gráficas | Futuro Verde, n.d.*).

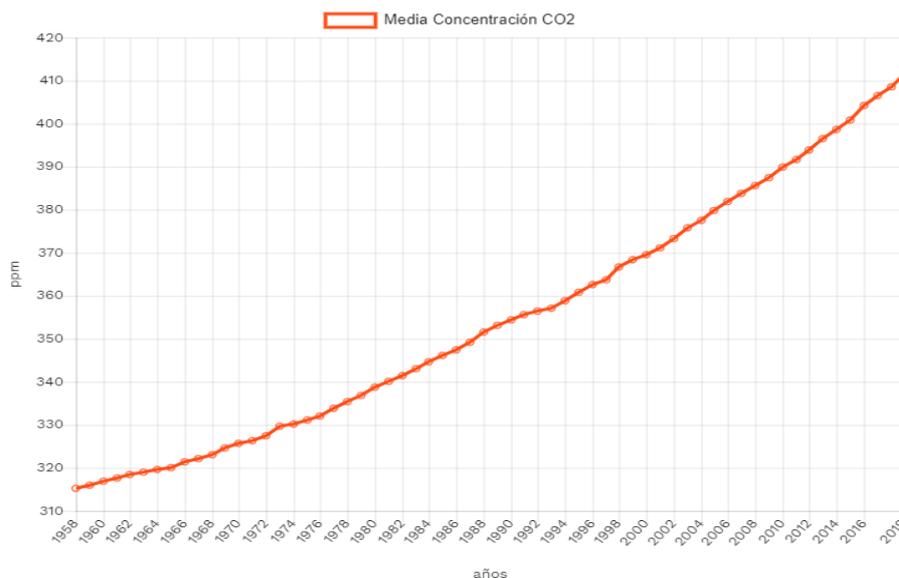


Figura 2. Evolución de la concentración de CO₂ a lo largo de los años (*La Concentración de CO₂ En La Atmósfera Sigue Creciendo a Pesar de Las Medidas Tomadas Por La Crisis Sanitaria*, n.d.).

Las emisiones de GEI han aumentado a pesar de los esfuerzos globales para reducirlas. Un informe de evaluación del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) revela que la emisión de estos gases debido a la actividad humana que causa el calentamiento global ha crecido más rápidamente entre 2000 y 2010 que en las últimas tres décadas anteriores (Grupo de Trabajo I del IPCC, 2013).

Más recientemente, un informe de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) publicado en línea en enero de 2018 (NOAA, 2018), establece que el año 2017 fue uno de los tres más calurosos jamás registrados, lo que es una clara señal de las consecuencias del cambio climático producido por gases de efecto invernadero. La temperatura de la superficie terrestre y oceánica de la Tierra en los primeros ocho meses del año 2017 es la segunda más alta desde 1880 (cuando comienza el récord histórico), cuando se situó 0,88°C por encima de la media del siglo XX.

El año 2017 se caracterizó por condiciones mucho más cálidas que el promedio en gran parte de las superficies terrestres y oceánicas del planeta. En la Figura 3, se muestra la temperatura de la tierra y el océano de enero a diciembre de 2017. Se observó un calor récord en partes del Océano Pacífico occidental y central, el Océano Índico occidental, el sur de América del Sur y el suroeste de los Estados Unidos (EEUU) contiguos y se esparció por partes del Océano Atlántico Norte, África, Oriente Medio y Asia Oriental. Promediada por separado, la temperatura global de la superficie terrestre fue 1,31°C por encima del promedio del siglo XX y también la tercera más alta en el récord de 138 años, detrás de 2016 (más cálido) y 2015 (segundo más cálido). Los océanos globales también tuvieron su tercer año más cálido desde que comenzaron los registros globales en 1880 a

0,67°C por encima del promedio del siglo XX. Sólo los años 2016 y 2015 fueron más cálidos (NOAA, 2018) (*Global Climate Report - Annual 2017 | State of the Climate | National Centers for Environmental Information (NCEI), n.d.*).

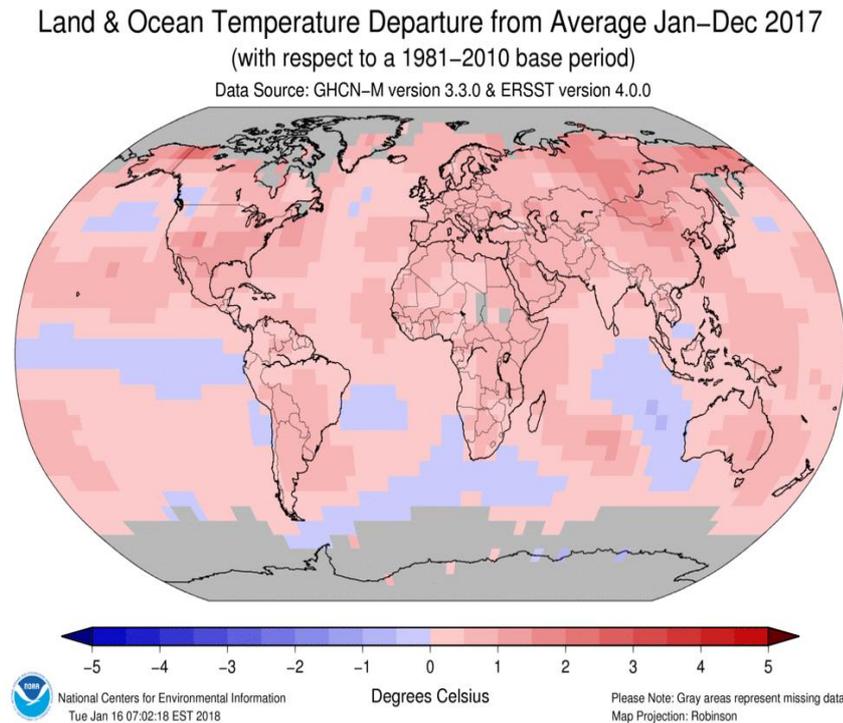


Figura 3. Anomalías de temperatura entre enero y diciembre de 2017 (*Global Climate Report - Annual 2017 | State of the Climate | National Centers for Environmental Information (NCEI), n.d.*).

Muchas investigaciones (IPCC, 2014; Mathieu, 2006) se han centrado en mitigar este problema a nivel mundial, abarcando tecnologías de energía renovables, mejora de eficiencia de procesos de producción energética, integración óptima de sistemas de captura y almacenamiento de carbono (CAC) e incluso de transformación de CO₂ en compuestos útiles sin llegar a emitir a la atmósfera (Cámara Angel, 2018). En este sentido, el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático en su informe de 2018 destacó la importancia de lograr cero emisiones antes de 2050 para limitar el aumento de temperatura, mientras que en sus informes de 2019 proporciona una visión de los beneficios de limitar el calentamiento global al nivel más bajo posible y en 2020 trata los posibles impactos del calentamiento global de 1,5°C (IPCC, 2019, 2020). El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) fue creado en 1988 para facilitar evaluaciones integrales del estado de los conocimientos científicos, técnicos y socioeconómicos sobre el cambio climático, sus causas, posibles repercusiones y estrategias de respuesta (Meira-Carrea et al., 2018).

Debido a esta situación, el IPCC reafirma que el cambio climático está ocurriendo, que es provocado

por actividades humanas y que se está acelerando rápidamente. En concreto, en la última década, las emisiones han aumentado 10 gigagramos de CO₂ equivalente, más que en cualquier década anterior desde la era preindustrial. De acuerdo con el informe del IPCC del grupo de trabajo II, este incremento proviene principalmente del sector energético, industria y transporte (IPCC, 2014). Los expertos dicen que se necesitan tecnologías bajas en carbono y mejoras en la eficiencia energética. Por este motivo, es necesario reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera (IPCC, 2018).

Tras la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC, siglas en inglés de United Nations Framework Convention on Climate Change) en 1992, en el Protocolo de Kyoto (1997) (Gerden, 2018), los países industrializados se comprometieron a reducir las emisiones de GEI que provocan el calentamiento global: dióxido de carbono (CO₂), gas metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O), y los otros tres gases industriales fluorados, hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆).

Para lograr estos objetivos, el Protocolo propuso una serie de medidas, entre ellas el establecimiento de políticas nacionales de reducción de emisiones. Específicamente, el Protocolo de Kioto implementó el objetivo de la UNFCCC de combatir el calentamiento global reduciendo las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El Protocolo impone la obligación de reducir las emisiones actuales en los países desarrollados sobre la base de que son históricamente responsables de los niveles actuales de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Inicialmente se adoptó en 1997 en Kyoto (Japón), pero no entró en vigor hasta 2005. El primer período de compromiso del Protocolo comenzó en 2008 y finalizó en 2012. Se acordó un segundo período de compromiso en 2012, conocido como la Enmienda de Doha al protocolo, en el que 37 países tienen objetivos vinculantes (Rodríguez, 2018).

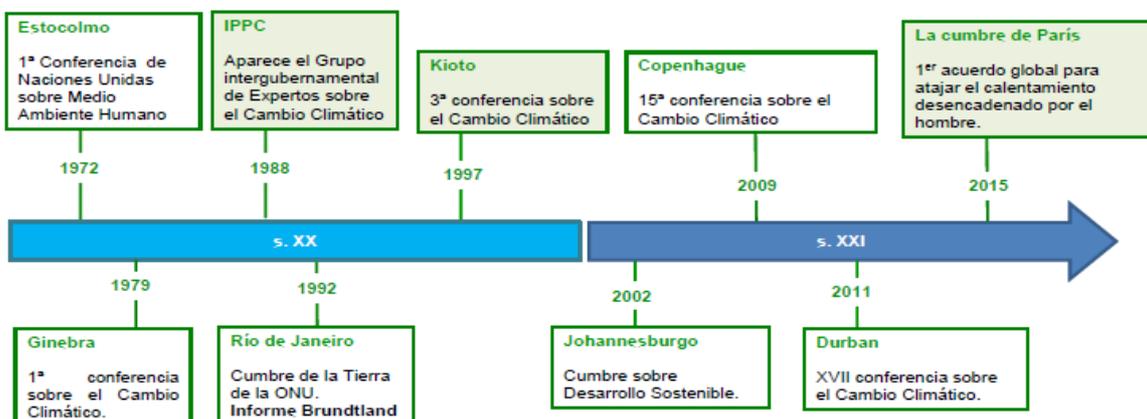


Figura 4. Principales eventos relacionados con el cambio climático (Estévez, 2018).

Las negociaciones se llevaron a cabo en el marco de las Conferencias anuales de Cambio Climático de la UNFCCC sobre las medidas a tomar después de que finalice el segundo periodo de compromiso en 2020. Esto resultó en la adopción del Acuerdo de París (2015) donde todos los países sellan su compromiso de cuidar el entorno. En este nuevo documento no sólo se establecen los objetivos, sino también la hoja de ruta que los conduce. En su texto original, las 195 firmas y participantes diseñaron una serie de pasos para reducir las emisiones de CO₂, hacer un uso adecuado de los recursos disponibles y frenar los efectos del cambio climático. Las principales líneas de actuación son las siguientes (Rodríguez, 2018):

Mantener la temperatura

La temperatura aumenta a un ritmo muy rápido. Así, el Acuerdo de París obliga a los países signatarios a luchar por mantener el aumento de la temperatura media global muy por debajo de los 2°C con respecto a los niveles preindustriales. Con el tiempo, este aumento debe reducirse a 1,5°C.

Prevenir efectos adversos

Hay factores que provocan aumentos de temperatura. Para evitar que esto sea un problema, el Acuerdo de París requiere que los países puedan prevenir estos cambios. Por ejemplo, los países deben promover la resiliencia al clima para que la producción de alimentos no se vea comprometida.

Adaptar las políticas económicas

El aumento de las emisiones de CO₂ se debe principalmente al uso de modelos económicos e industriales que provocan más contaminación. Para evitarlo, los países signatarios se han comprometido a llevar a cabo una política que no comprometa los objetivos de reducción de emisiones.

Por otro lado, la ubicación geográfica también es un factor clave que influye en la elección de los instrumentos de política debido a los diferentes climas entre las diferentes regiones, aunque los objetivos, las regulaciones y los impuestos al carbono son las medidas de política de reducción de GEI dominantes en todo el mundo. Sugirieron que, aunque el nivel económico es diferente, los países de bajos ingresos y, en particular, los países en desarrollo pueden promover la reducción del carbono y el mercado financiero cambiando gradualmente de los instrumentos de política del lado de la oferta a las políticas del lado de la demanda.

En resumen, la eficiencia energética y la reducción de emisiones de GEI, entre las que el CO₂ es el más importante, son las acciones clave para mitigar el cambio climático. Sólo si se conocen con precisión las relaciones entre las variables económicas, demográficas y el volumen de emisiones de GEI, será posible la disociación entre el crecimiento económico y estas emisiones.

Por tanto, es necesario desarrollar indicadores capaces de analizar estas interacciones para diseñar proyectos energéticos que ayuden a cumplir con los objetivos propuestos. Por ello, es de interés realizar un análisis de los principales determinantes del CO₂ que pueda llevar a conclusiones que ayuden a establecer líneas de actuación.

1.1.1 Demanda energética mundial y control de emisiones de CO₂

La energía desempeña un papel fundamental en la sociedad actual, permitiendo que se cubran todas las necesidades humanas, como la alimentación, el hogar, el transporte y el trabajo. Es vital tanto en los países desarrollados como en la generación de avances sociales, económicos y tecnológicos en aquellos en vías de crecimiento.

El crecimiento económico, demográfico e industrial de la sociedad ha hecho que esta se vea inmersa en una gran dependencia hacia los combustibles fósiles (principal fuente de energía primaria) causando una fuerte preocupación en la sociedad obligando a tomar medidas para mitigar las emisiones antropogénicas.

Diferentes organismos como la Agencia Internacional de la Energía (IEA), la Comisión Europea (CE) o el Departamento de Energética de los Estados Unidos (USDOE) aseguran que el uso de los combustibles fósiles seguirá creciendo debido al aumento demográfico de la población y de la demanda energética. Según sus informes, es necesario modificar las políticas energéticas porque a pesar de que en los países desarrollados la demanda energética disminuya, en los países en vías de desarrollo seguirá al alza (Fernandez & Boñalos, 2005).

La demanda mundial de energía puede expresarse como el resultado de la multiplicación de tres factores (Copenhagen Economics, 2017):

La población mundial está prevista que siga creciendo y que de los actuales 7,7 mil millones de personas se sitúe en torno a los 9,1 mil millones de personas en 2040, como consecuencia del aumento de población en las economías en vías de desarrollo, por ejemplo, India.

La renta per cápita mundial se estima en aumento y, al igual que población, está directamente relacionada con el aumento de la demanda de energía, por el mayor uso de bienes de consumo que la necesitan (medios de transporte, electrodomésticos, calefacción...).

La intensidad energética del producto interior bruto (PIB) mundial (el cociente energía consumida/PIB). Es una variable que depende de las medidas de ahorro energético y de la eficiencia energética de los motores y máquinas que la utilizan.

El efecto de esos tres factores, reflejará un incremento entre 2017 y 2040 de la demanda global anual de energía próximo al 25%, así como un cambio drástico del peso relativo de los países demandantes de energía. Mientras que el año 2000 las economías en desarrollo de Asia consumían el 20% de la energía mundial frente a un 40% por Europa y Norteamérica, en el año 2040 los porcentajes serán los contrarios y los países asiáticos emergentes (liderados por India y China) consumirán el 40% de la demanda mundial (Instituto Español de Estudios Estratégicos, 2019).

El acceso a la energía es un pilar clave para el bienestar humano, el desarrollo económico y el alivio de la pobreza. Asegurar que todos tengan acceso suficiente es un desafío continuo y urgente para el desarrollo global.

Sin embargo, nuestros sistemas energéticos también tienen importantes impactos ambientales. Los sistemas de energía históricos y actuales están dominados por combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) que producen dióxido de carbono (CO₂) y otros gases de efecto invernadero. Si se pretende cumplir estos objetivos climáticos globales y evitar un cambio climático peligroso, el mundo necesita una transición significativa y concertada en sus fuentes de energía.

Por lo tanto, equilibrar el desafío entre el desarrollo y el medio ambiente brinda el objetivo final de garantizar que todos tengan acceso a suficiente energía sostenible para mantener un alto nivel de vida.

Aquí se procura cubrir los pilares fundamentales que son necesarios para comprender los sistemas energéticos globales y regionales: su evolución a través del tiempo en términos de consumo, fuentes relativas y comercio; el progreso en el acceso global a la energía y la transición hacia fuentes bajas en carbono; y, fundamentalmente, los principales impulsores del desarrollo, la economía y la salud detrás de las decisiones energéticas que se han de tomar. El objetivo es proporcionar un trasfondo fundamental de las macrotendencias en los sistemas de energía históricos y actuales, con aprendizajes clave sobre cómo hay que utilizar este conocimiento para dar forma a caminos hacia un futuro sostenible.

Primero, se debe echar un vistazo a cómo la producción de energía global, tanto en términos de cantidad como de fuente, ha cambiado a largo plazo. En la Figura 5 se representa el consumo de energía global desde 1800 hasta 2019. Se observa como el consumo ha aumentado en gran medida desde 1950 hasta la actualidad. El crecimiento del consumo de energía primaria se desaceleró al 1,3% el año pasado, menos de la mitad de la tasa de crecimiento en 2018 (2,8%). Este crecimiento de consumo se materializa en la cantidad de 583,90 exajulios (EJ) en 2019 frente a los 576,23 EJ de 2018, como puede verse en la Figura 5, todas las fuentes de energía han crecido salvo el carbón y la biomasa tradicional (Looney, 2020).

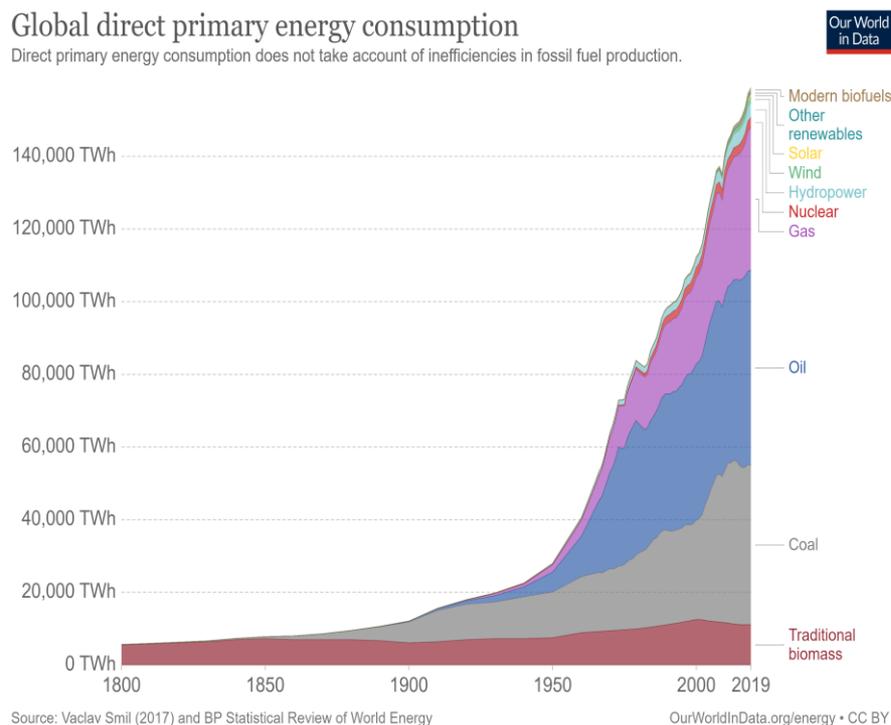


Figura 5. Consumo global de energía primaria (*Energy - Our World in Data, n.d.*).

En la Figura 6 se observa el consumo de energía primaria de 1965 a 2019 por regiones continentales. Hay que tener en cuenta que este conjunto de datos sólo incluye combustibles comercializados (carbón, petróleo y gas), nucleares y renovables modernas. El consumo de energía por parte de los biocombustibles tradicionales no está incluido; como resultado, probablemente de que sus cifras sean una pequeña subestimación para las regiones, principalmente África y Asia en desarrollo, donde las poblaciones todavía dependen en gran medida de la biomasa tradicional como fuente de combustible principal (Looney, 2020).

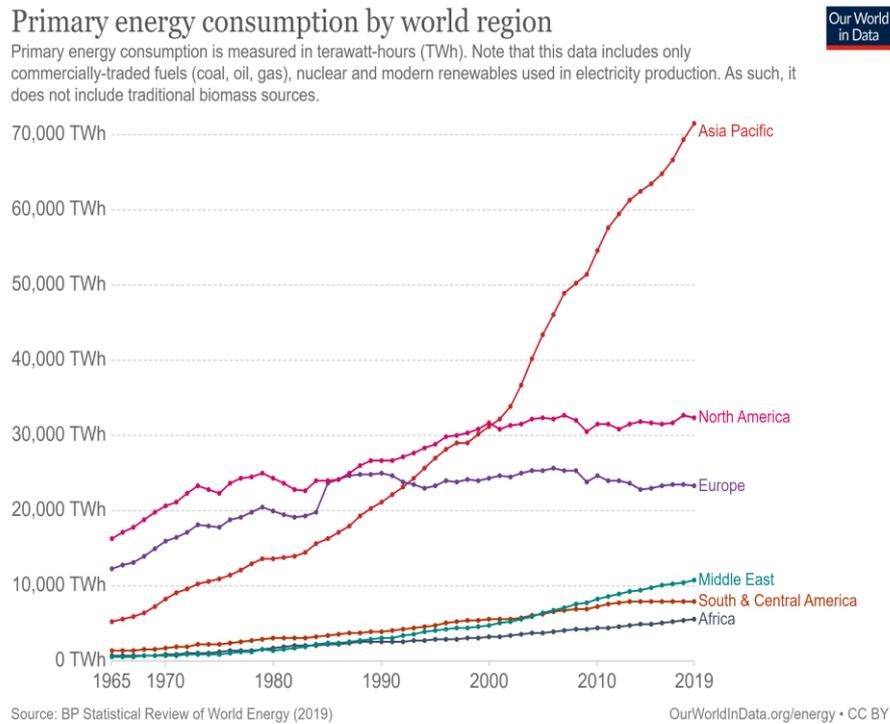


Figura 6. Consumo de energía primaria por región del mundo (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

En 1965, la mayor parte de la energía total se consumió en América del Norte, Europa y Euroasia; en conjunto, representaron más del 80% del consumo mundial de energía. Aunque el consumo de energía ha aumentado en estas regiones desde la década de 1960, su participación relativa en el total ha disminuido significativamente. El consumo en el resto del mundo ha aumentado, siendo más intenso en Asia Pacífico, donde el consumo total aumentó más de 12 veces durante este período.

Como resultado de este consumo, en 2015 Asia Pacífico fue el mayor consumidor regional con un 42%, aproximadamente lo mismo que América del Norte, Europa y Euroasia juntas (con un 4%). Oriente Medio, América Latina y África representan alrededor del 7,5 y 3%, respectivamente (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

En la Figura 7 se observa el desglose del consumo de energía por fuente. El consumo de energía primaria, denominada también "método directo", muestra las estadísticas de energía exactamente en su forma bruta: la cantidad de energía de carbón, petróleo y gas que se consume como insumos del sistema energético. Analizando la gráfica, el consumo de petróleo, carbón y gas ha subido más rápido en comparación con el resto de fuentes de energía primaria. En 2019 se observa un aumento en el petróleo por debajo del promedio de 0,9 millones de barriles por día o 0,9%, el gas natural subió hasta un 2,4%, la nuclear también experimenta una subida del 3,2% y las renovables que año tras año siguen aumentando, sin embargo el carbón ha bajado un 0,6%, esto es propiciado por el

aumento del consumo del gas natural junto con energías limpias (Looney, 2020)

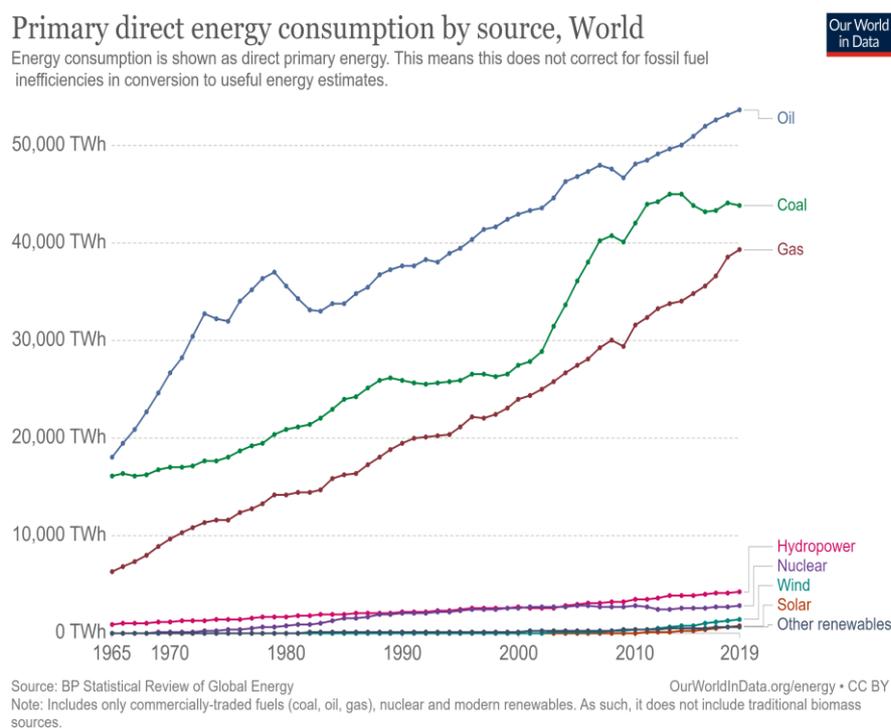


Figura 7. Consumo de energía primaria según la fuente (*Energy - Our World in Data, n.d.*).

En cuanto a las tendencias en el uso de energía per cápita las Figuras 8 y 9 hacen referencia a datos desde 1960 a 2019; estas imágenes incluyen todas las dimensiones de energía (electricidad, transporte y calefacción), no exclusivamente electricidad (con equivalentes de kilovatios-hora normalizados de energía por año). Hay varios puntos importantes a tener en cuenta. En primer lugar, el consumo medio mundial de energía per cápita ha aumentado constantemente; alcanzando un valor promedio de 45% entre 1970 y 2014 (Looney, 2020).

Sin embargo, este crecimiento en el consumo de energía per cápita varía significativamente entre países y regiones. La mayor parte del crecimiento del consumo de energía per cápita durante las últimas décadas ha sido impulsado por un mayor consumo en los países de ingresos medios en transición y, en menor medida, en los países de ingresos bajos. En el mapa (Figura 9) se observa un aumento significativo en el consumo en las economías emergentes (BRICS) en transición (China, India y Brasil en particular). El uso per cápita de China ha crecido casi un 250% desde 2000; India en más del 50% y Brasil en un 38% (Figura 8) (*The Shift Data Portal, n.d.*).

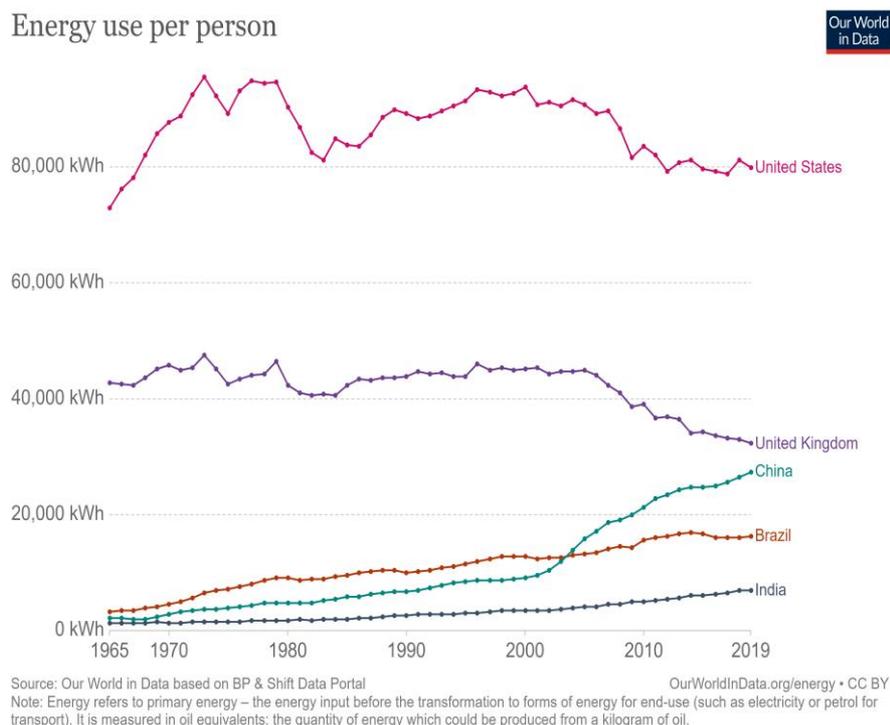


Figura 8. Consumo de energía per cápita en distintas economías (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

Si bien el crecimiento energético mundial proviene de las economías en desarrollo, la tendencia de muchas naciones de altos ingresos es una disminución notable. Como puede verse en las tendencias ejemplares del Reino Unido y EEUU (Figura 8), el crecimiento mostrado actualmente en las economías en transición terminó para muchas naciones de altos ingresos durante el período 1970-80. Tanto EEUU como el Reino Unido alcanzaron su punto máximo en términos de consumo de energía per cápita en la década de 1970, estabilizándose durante varias décadas hasta principios de la década de 2000. Desde entonces, se aprecia una reducción en el consumo; desde 2000, el uso en el Reino Unido ha disminuido entre un 20 y un 25% (Looney, 2020).

No obstante, a pesar de esta disminución en los países de ingresos altos, todavía existen grandes desigualdades globales. El ciudadano estadounidense promedio todavía consume más de 10 veces la energía que un indio promedio, 4-5 veces más que un brasileño y 3 veces más que China (Figura 9). El abismo entre estas naciones y las de ingresos muy bajos es aún mayor: varias naciones de ingresos bajos consumen menos de 500 kilogramos de petróleo equivalente por persona (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

Per capita energy consumption, 2019

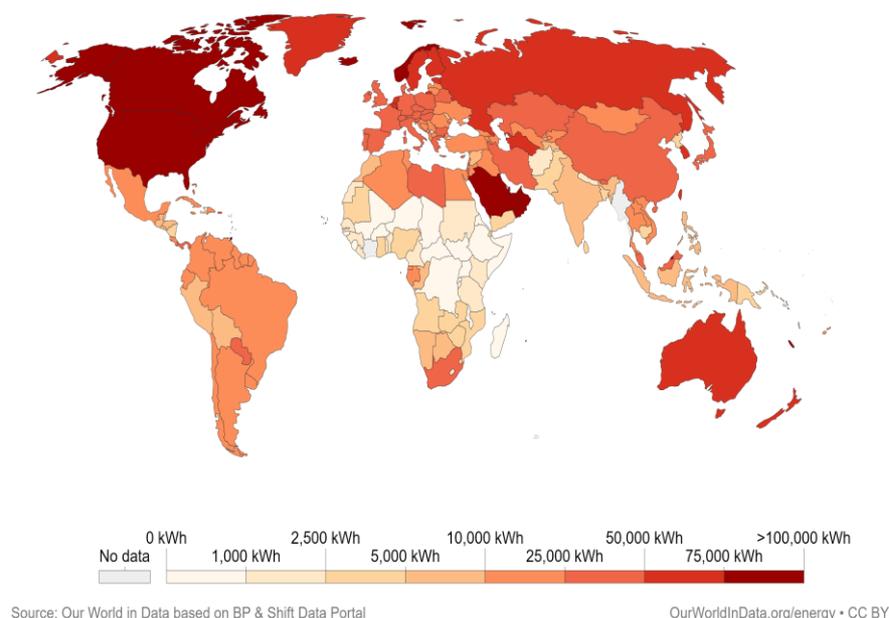


Figura 9. Consumo de energía per cápita en 2019 (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

En este marco y con los datos y gráficas referentes a las fuentes de energía primaria y su consumo mostrados anteriormente, se hace necesario un cambio para reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero provocadas por el aumento de consumo energético mundial, el mundo tiene que pasar de un sistema energético dominado por combustibles fósiles a uno bajo en carbono (esto es lo que la mayoría de los países han establecido como objetivos a largo plazo para lograr dentro del acuerdo climático de París).

Con la excepción de la tecnología de captura y almacenamiento de carbono (sección 1.1.2), hay dos opciones para lograrlo: tecnologías renovables (que incluyen bioenergía, energía hidroeléctrica, solar, eólica, geotérmica y marina) y energía nuclear. Ambas opciones producen emisiones de CO₂ muy bajas por unidad de energía en comparación con los combustibles fósiles. A este proceso de transición de los combustibles fósiles a fuentes de energía bajas en carbono se le llama "descarbonización".

La implicación de las tecnologías renovables y nuclear en el consumo de electricidad se muestra en las Figuras 10 y 11. Como un breve resumen: durante la última década (2005-2015) la proporción de energías renovables en la combinación de electricidad ha aumentado en aproximadamente un 5-6%, que sería un buen dato, si no se tiene en cuenta que, durante este mismo período, la participación de la producción nuclear ha disminuido casi exactamente la misma cantidad (5-6%) (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

Profundizando en el consumo de renovables, se nota como aumenta con el paso de los años, concretamente en 2019 aumentó un 12,2%, consumiendo un total de 28,98 EJ a nivel mundial, repartidos en 6,70 EJ en Norte América, Europa con un consume de 8,18 EJ EJ y Asia Pacífico con 10,81 EJ como grandes consumidores. En menor promedio aparecen Sur y Centro América con 2,72 EJ, Oriente Medio y África (Figura 10) (Looney, 2020).

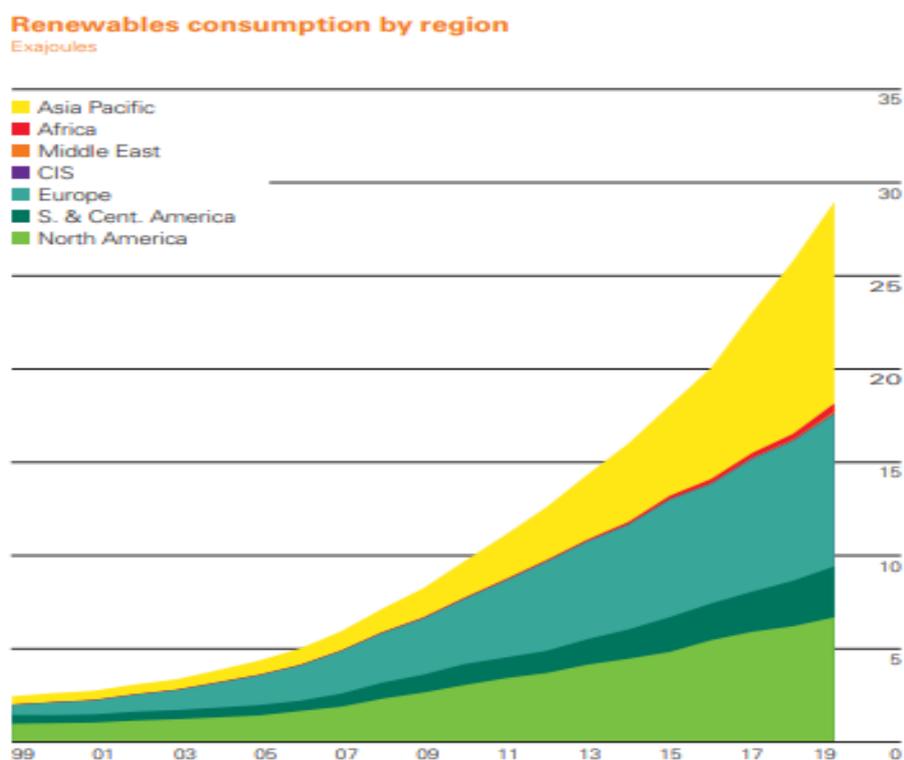


Figura 10. Consumo de energía por fuentes renovables (Looney, 2020).

En cuanto a la energía nuclear, la Figura 11 muestra subidas y bajadas debido a las dificultades que conllevan su implantación, ya sea por su complejidad u opinión pública. A nivel energético 2019 ha representado un consumo de 24,92 EJ, lo cual representa un 3,2% más que en 2018. Particularizando, destacan Europa y Norte América con 8,28 y 8,59 EJ respectivamente, seguidos por Asia Pacífico con 5,77 EJ. En la otra cara del consumo aparecen la Comunidad de Estados independientes (CIS) con 1,88 EJ consumidos, además de Oriente Medio y África con unas cifras muy bajas (Figura 11) (Looney, 2020).

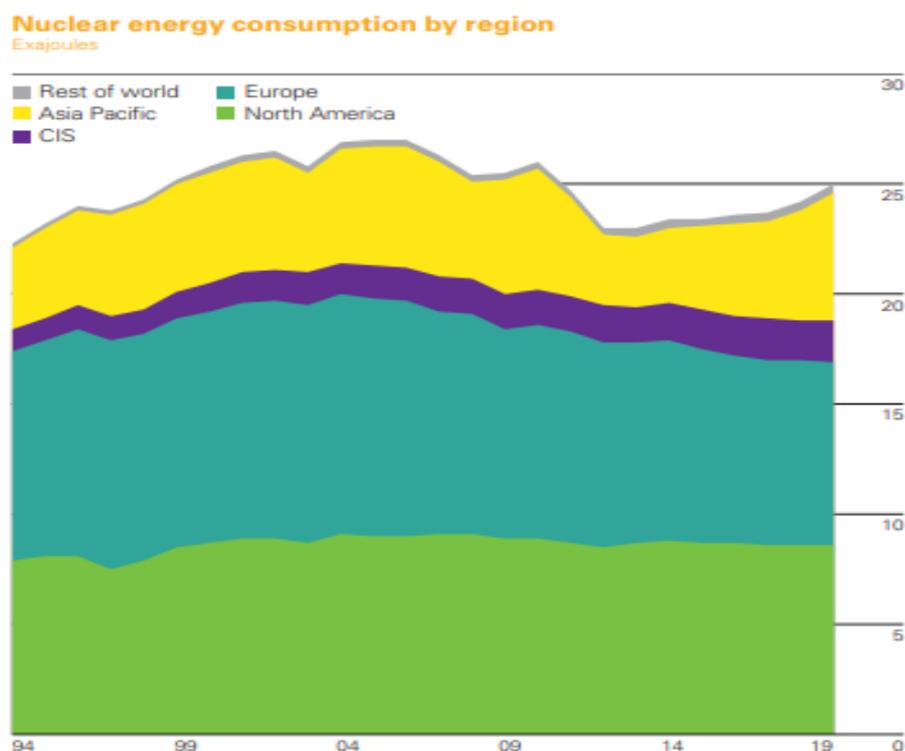


Figura 11. Consumo de energía nuclear (Looney, 2020).

Atendiendo a la información aportada por la Figura 12, se podría decir que la participación total en la producción de electricidad con bajas emisiones de carbono es casi exactamente la misma que hace una década. De hecho, al comparar la proporción de electricidad producida por fuentes bajas en carbono (renovables y nuclear) en 2015 con la de 1990, se aprecia que ha caído alrededor de un 3%. El progreso en la descarbonización de la electricidad se ha estancado durante la última década como resultado de una creciente aversión a la energía nuclear.

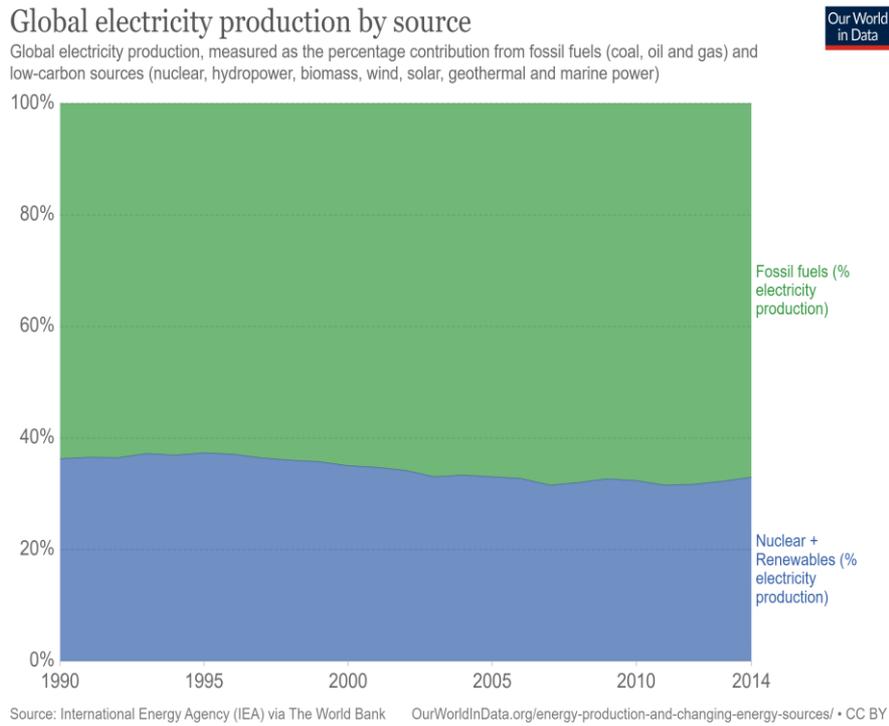


Figura 12. Producción de electricidad por distintas fuentes (*Energy - Our World in Data*, n.d.).

A raíz de los datos mostrados anteriormente se hace necesario imponer medidas importantes en los distintos sectores para mitigar el efecto invernadero. Para lograrlo desde el punto de vista técnico existen una serie de alternativas (Figura 13).



Figura 13. Métodos de mitigación de emisiones CO₂ (*Métodos de Captura de Co2: Innovando Contra El Cambio Climático*, n.d.).

Multitud de informes (Administration, 2007; BP, 2020; Ejecutivo, 2019) demuestran que el uso de combustibles fósiles seguirá creciendo los próximos años. En el caso de las fuentes de energías renovables y nucleares experimentarán un aumento, pero demasiado lento como para mitigar los efectos de las emisiones de gases de efecto invernadero. Por este motivo, de las posibles alternativas mostradas en la Figura 13, para mitigar este problema a corto plazo, se apunta al uso eficiente de la energía junto con métodos de reducción de emisiones, como es la captura y almacenamiento de dióxido de carbono. De esta forma, es posible el uso de combustibles fósiles de forma sostenible mediante la captura y el posterior confinamiento seguro en el subsuelo de dióxido de carbono (Figura 14).

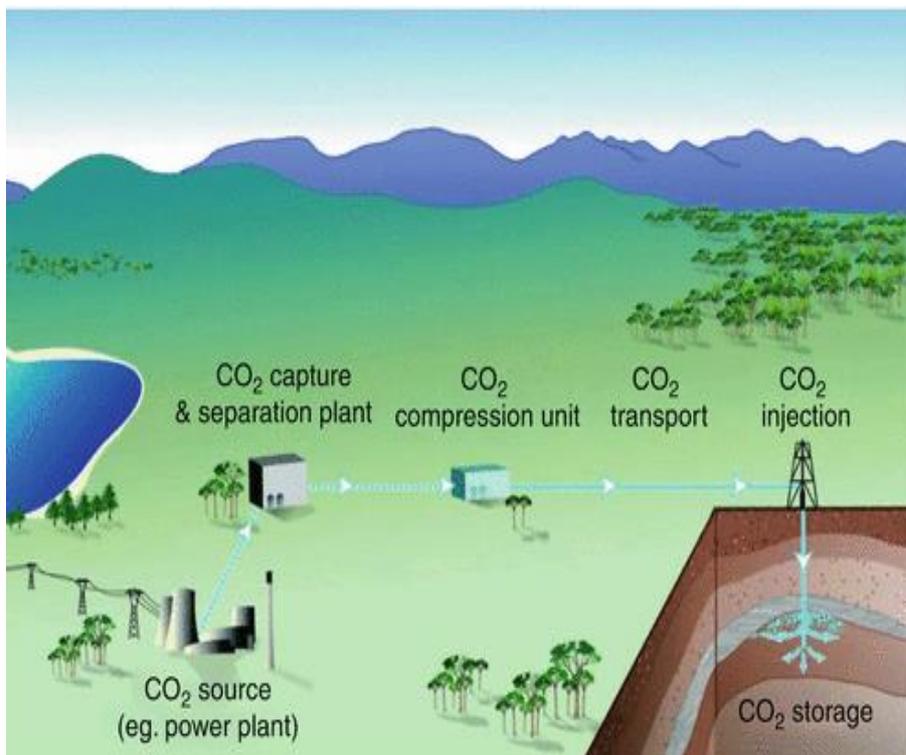


Figura 14. Esquema de captura y almacenamiento de carbono (Rinaldi et al., 2016).

La CAC no es sólo una opción atractiva en relación a la generación de electricidad a partir de combustibles fósiles, sino que también lo es para otros sectores industriales como siderúrgico, químico o cementarar y refinerías. El principal atractivo de esta tecnología es su capacidad de ayudar a mitigar las emisiones de CO₂ de modo eficaz, facilitando la transición a una economía con bajas emisiones de carbono. Sin embargo, la utilización de esta tecnología se ve afectada por diversos factores (Estévez, 2018):

- **Opinión pública:** el desconocimiento público acerca de esta tecnología en cuanto a los beneficios en materia de emisiones de CO₂ junto con la falta de información en materia de seguridad en el almacenamiento de carbono en el subsuelo provoca cierto temor a los

ciudadanos, en materia de fugas o contaminación, pone trabas a su implantación. En este sentido la educación y formación a la población en esta materia resulta de gran importancia para ayudar a su implantación.

- **Competencia en el mercado:** actualmente, el principal freno a esta tecnología es el factor económico, ya que sigue siendo más rentable emitir CO₂ a la atmósfera que capturarlo y almacenarlo o reutilizarlo. Ante la necesidad de reducir emisiones de dióxido de carbono, se está trabajando para disminuir los costes asociados a su captura, a la vez que dar incentivos a las compañías que colaboren.

Durante el 2019 el coste de emitir una tonelada de CO₂ oscilaba en 20 y 25 euros, frente al coste de la captura y almacenamiento de carbono que es aproximadamente entre 34 y 76 euros en función de lo que se produzca y la tecnología empleada (*Costos de La Captura y Almacenamiento de Carbono*, n.d.). La tendencia del mercado será la subida del precio de emitir CO₂ frente a la bajada de la captura y almacenamiento de CO₂

- **Mejora tecnológica:** por último, la necesidad de investigar y desarrollar la técnica de CAC (captura, transporte y almacenaje) para lograr un mayor rendimiento en la separación del CO₂ del resto de trazas en los gases de combustión (entre otras mejoras) o con el objetivo de minimizar riesgos en este proceso, por ejemplo, en peligrosas fugas de CO₂ a los largo del proceso logrando un proceso eficiente que contribuya a una mejora de eficiencia energética.

Dicho esto, la tecnología CAC aún es joven y requiere más estudios para asegurar que la captura, transporte, inyección y almacenamiento de CO₂ se pueda realizar de forma segura en formaciones geológicas subterráneas sin contaminación de los recursos superficiales/subterráneos. En este capítulo, se intenta proporcionar una mirada más profunda a los diferentes aspectos de captura de CO₂ e indicar cómo se puede almacenar el CO₂ de forma segura en formaciones geológicas profundas durante un largo período de tiempo.

1.1.2 Tecnologías de capturas de CO₂

La tecnología de captura y almacenamiento de carbono puede ser un enfoque prometedor para ayudar al cambio climático mediante la inyección de CO₂ en formaciones geológicas para su almacenamiento de forma segura, evitando así emisiones de carbono a la atmósfera. De hecho, si se implementa con éxito, la CAC puede reducir las concentraciones de CO₂ a 450 ppm para 2100 (Adger & Coauthors including Fischlin, 2007). La Agencia Internacional de Energía ha afirmado que

esta tecnología tiene la capacidad de reducir 17% de las emisiones globales de CO₂ para 2050 y, como tal, la CAC debe ser parte de la política en todos los países del mundo para mitigar el severo efecto del calentamiento global (Mathieu, 2006). Por lo tanto, en los últimos años se han iniciado muchos proyectos de captura y almacenamiento de carbono, como CO₂SINK, In-Salah, RECOPOL, Sleipner y Otway en diferentes países. Entre estos, Sleipner e In-Salah son los proyectos pioneros de CAC. Sleipner en Noruega se inició en 1996 para inyectar CO₂ en un acuífero salino con una capacidad de 0,9 millones de toneladas por año (Mtpa). In-Salah, un proyecto de demostración de CAC a escala industrial ubicado en Argelia, se puso en marcha para probar la viabilidad de la CAC para la reinyección de CO₂ en un acuífero con una capacidad de 1,2 Mt/año. CO₂SINK, por otro lado, es un proyecto de investigación, desarrollo y demostración ubicado en Ketzin, Alemania, operado por Shell para inyectar/monitorear CO₂ en un acuífero salino profundo en tierra. RECOPOL (Reducción de la emisión de CO₂ mediante el almacenamiento de CO₂ en las vetas de yacimiento de carbón de Silesia en Polonia) es un proyecto piloto de recuperación mejorada de metano en capas de carbón que se conoce como el primer proyecto de demostración para analizar la viabilidad económica y técnica de almacenar CO₂ en las vetas de carbón (Raza et al., 2019).

Recientemente, en 2019 y 2017 se pusieron en marcha tres proyectos de CAC a gran escala con los siguientes detalles (Institute, 2016):

- El proyecto de demostración Tomakomai CAC comenzó en 2016 por capturar CO₂ de una instalación de producción de hidrógeno e inyectarlo en las formaciones geológicas profundas cercanas a la costa.
- El Proyecto de Captura y Almacenamiento de Carbono Industrial de Illinois es el primer proyecto de CAC de bioenergía a gran escala del mundo comenzó en 2017 para inyectar CO₂ en una formación salina profunda con una escala de 1 Mtpa.
- El proyecto de captura de carbono Petra Nova en Texas con captura de CO₂ con capacidad de 1,4 Mtpa es el proyecto de postcombustión mas grande del mundo iniciado en 2017.

Tras ver como la implantación de esta tecnología va tomando forma, en los siguientes puntos de este capítulo se describe cada uno de los aspectos fundamentales de la captura y almacenamiento de carbono.

Captura y separación de CO₂

El propósito de la captura de CO₂ es producir una corriente concentrada que se pueda transportar fácilmente a un lugar de almacenamiento de CO₂. La captura de CO₂ y el almacenamiento es aplicable a grandes fuentes de emisiones como centrales eléctricas y grandes industrias. Las

tecnologías de captura abren paso a la producción a gran escala de electricidad con bajas emisiones de carbono, así como para aplicaciones a pequeña escala. La energía requerida para operar con sistemas de captura de CO₂ reduce la eficiencia general de la producción de energía u otros procesos, lo que lleva a un aumento del combustible requerido, residuos sólidos e impactos ambientales relativos al mismo tipo de planta base sin captura. Sin embargo, a medida que las plantas con sistemas de captura aumenten en eficiencia, los impactos serán compatibles con los objetivos de emisión de aire limpio para el uso de combustibles fósiles. La minimización de los requisitos energéticos para captura, junto con mejoras en la eficiencia energética de los procesos de conversión seguirán siendo una alta prioridad para desarrollo tecnológico futuro con el fin de minimizar impactos ambientales y costes (Mathieu, 2006).

Hay tres enfoques principales para la captura de CO₂ (Figura 15) en aplicaciones industriales y de centrales eléctricas en función del punto del proceso donde se realizan. Los sistemas de postcombustión que separan el CO₂ de los gases de combustión producidos por combustión de un combustible primario (carbón, gas natural, petróleo o biomasa) con el aire. La oxicomustión que utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión, produciendo un gas de combustión que es formado principalmente H₂O y CO₂. Los sistemas de precombustión procesan el combustible primario en un reactor para producir corrientes separadas de CO₂ para almacenamiento y H₂ que se utiliza como combustible para otras aplicaciones.

A continuación, se realiza una descripción detallada de cada una de estas tecnologías de captura de CO₂.

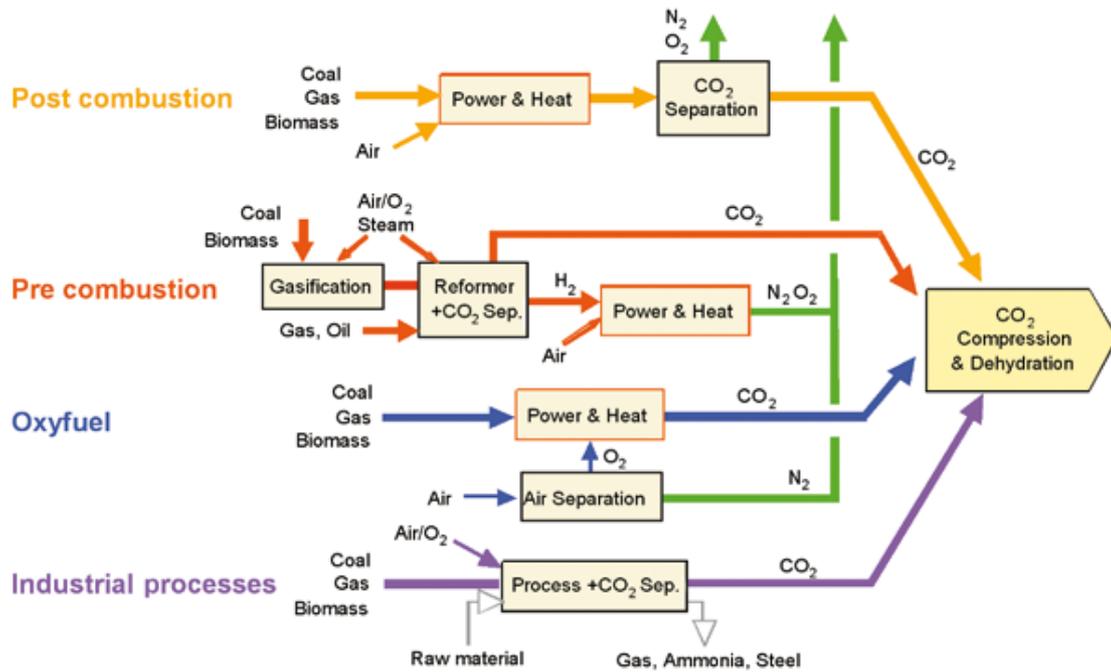


Figura 15. Técnicas de captura de CO₂ (Abanades et al., n.d.).

La **postcombustión** es considerada la mejor tecnología disponible (más desarrollada) y más comercializada para la captura de CO₂ sobre los gases generados del proceso de combustión, puesto que no requiere actuación en el proceso de transformación del combustible, ya que actúa sobre los gases de combustión. En un sistema típico de generación de energía de carbón, el combustible se quema con aire en una caldera para producir vapor; el vapor impulsa una turbina para generar electricidad. El gas de combustión o de escape de la caldera, se compone principalmente de N₂ y CO₂. Hasta la fecha, se han investigado varias tecnologías de separación de gases para mejorar la captura posterior a la combustión, que incluyen: absorción, adsorción, destilación criogénica, separación por membrana y técnicas biológicas que transforman el CO₂ después de la captura en otros compuestos (Cascón & Lupión, 2012).

La absorción es un sistema de captura de CO₂ para postcombustión contrastado y considerado como la técnica más atractiva para las industrias químicas y petroleras, representado en la Figura 16. En primer lugar, el gas de escape debe pasar por un pretratamiento que consta de un sistema de enfriamiento y sistema de filtrado de partículas y otras impurezas antes de ser introducido a la columna de absorción. El lavado con solvente implica el uso de un solvente químico que reacciona con el CO₂ en el gas de combustión. Típicamente, los disolventes utilizados son aminas (principalmente monoetanolamina (MEA) o un disolvente a base de aminas impedidas estéricamente (KS-1)). A la salida de la columna de absorción, la solución rica en CO₂ se alimenta a una columna stripper de separación donde se aumenta la temperatura (hasta aproximadamente 120 °C) para liberar

el CO₂. El CO₂ liberado se comprime para su posterior transporte y la solución absorbente regenerada se recicla a la columna de absorción (Pandey, 2010) (Abanades et al., n.d.).

Las ventajas de la depuración de aminas para la captura posterior a la combustión son su adaptación a las plantas de energía e industrias existentes en ubicaciones adecuadas. Además, MEA es adecuado para bajas presiones parciales de CO₂ como puede ocurrir en los gases de combustión. Sin embargo, separar el CO₂ de esta corriente de gases de combustión es un desafío por varias razones:

El CO₂ está presente en concentraciones diluidas (13-15% en volumen en sistemas de carbón, 7-8% en volumen en calderas de gas y 2-4% en volumen en turbinas de gas) y a baja presión (± 1 bar), lo que dicta que hay que tratar un gran volumen de gas (Abanades et al., n.d.; Vega Borrero, 2011). Además, se requiere una gran planta depuradora para reducir las concentraciones de gases ácidos (NO₂ y SO₂). Las trazas de impurezas en los gases de combustión pueden degradar los disolventes y los productos de degradación a menudo están relacionados con problemas de corrosión.

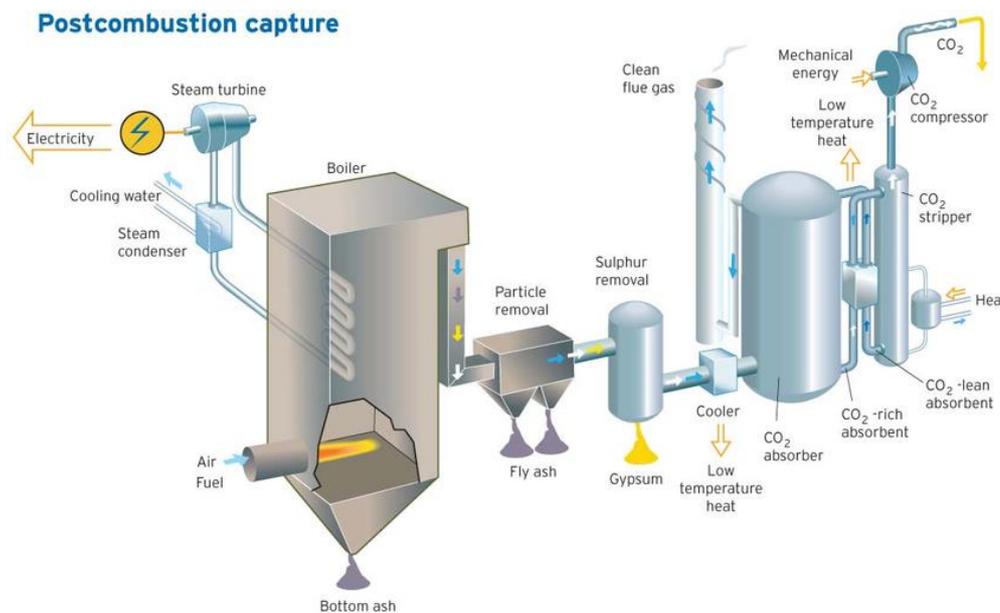
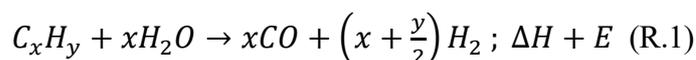


Figura 16. Captura en postcombustión con sistema de absorción (Vega Borrero, 2011).

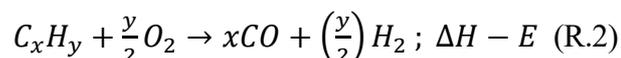
El proceso de **precombustión** en la captura de CO₂ se realiza antes de la combustión del combustible primario. En este caso, se hace reaccionar el combustible con oxígeno o vapor obteniendo una corriente de gases, formado principalmente por H₂ y CO₂. Luego, el CO₂ puede separarse del H₂ y enviarse para su almacenamiento por diversos métodos, como el uso de membranas, técnicas de absorción o de adsorción (González, 2018). Un beneficio clave de este método es la alta concentración de CO₂ en el flujo de salida. Es posible distinguir en el uso de combustibles con captura en precombustión tres pasos (Figura 17) (Estévez, 2018):

1. Reacción de producción de gas de síntesis. Se genera una corriente compuesta principalmente por hidrogeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) a partir del combustible primario. Existen dos vías:

a. Reformado con vapor de agua. El agua actúa como agente oxidante en una reacción endotérmica catalítica que se puede formular así:

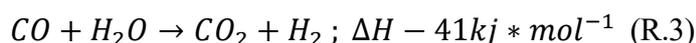


b. Reacción con oxígeno. El combustible se oxida con una cantidad limitada de oxígeno dando lugar a un gas formado principalmente por CO e H_2 . Cuando se usan combustibles líquidos y gaseosos es llamada “oxidación parcial” y para combustibles sólidos “gasificación”. Se trata de una reacción exotérmica que puede expresarse del siguiente modo:



En el caso de la gasificación se produce mayor cantidad de H_2 por unidad de combustible que en la oxidación parcial, pero en la oxidación parcial los tiempos de reacción son menores, los reactores más reducidos y no requiere catalizador ni aporte energético.

2. Reacción Shift conversión. Consiste en convertir el CO en CO_2 mediante la reacción de desplazamiento con vapor de agua, obteniendo una corriente rica en CO_2 e H_2 . Para optimizar su cinética y temperatura de reacción necesita un catalizador.



3. Separación del CO_2 . Donde se pretende separar el CO_2 de una corriente de gases constituida principalmente por CO_2 y H_2 , siendo el principal método de separación la absorción física por sus menores costes y mayores eficiencias.

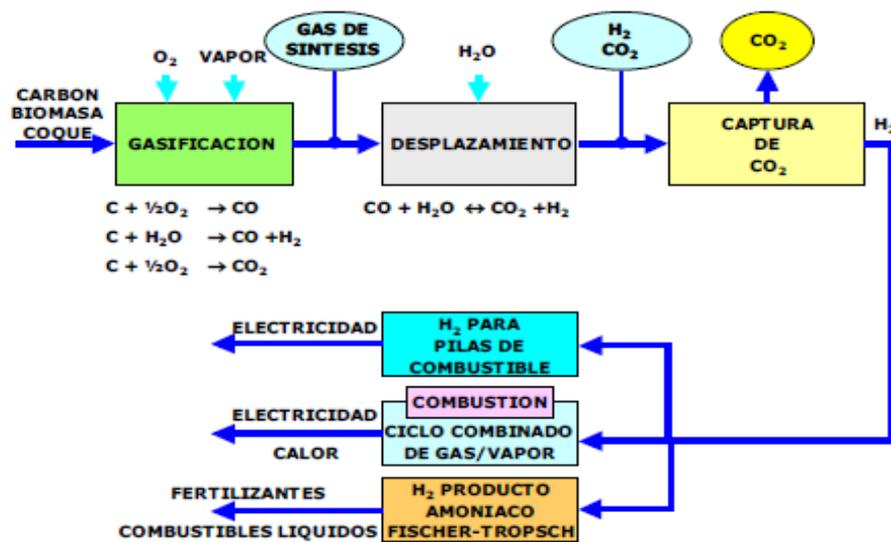


Figura 17. Captura de CO₂ en precombustión (Cascón & Lupión, 2012).

En la **oxicombustión**, la combustión se realiza con oxígeno puro, en lugar de utilizar aire como comburente. El uso de la oxicombustión para la captura de CO₂ incorpora tres componentes principales:

- La unidad de separación de aire (ASU), que proporciona el oxígeno para la combustión del combustible.
- El horno y los intercambiadores de calor donde tiene lugar la combustión y el intercambio de calor.
- La unidad de captura y compresión de CO₂.

Debido a la gran cantidad de oxígeno de alta pureza que se requiere típicamente en la oxicombustión, la separación criogénica de aire es actualmente la tecnología más utilizada y desarrollada para la producción de oxígeno. Sin embargo, debido a los altos costes de producción de oxígeno por este método, se están investigando nuevas tecnologías que faciliten y aceleren la implantación de la oxicombustión como tecnología de captura de CO₂ en las CT.

La tecnología de caldera convencional se implementa para preparar y quemar el combustible, y para transferir el calor de combustión del gas de combustión a un fluido de trabajo (típicamente vapor) para generar electricidad. Los materiales de la caldera deben ser resistentes ante posibles problemas de corrosión. En la mayoría de las implementaciones, una gran parte del gas de combustión se recicla de regreso al horno para controlar la temperatura de la llama (3.500°C) y reconstituir el volumen del gas de combustión para asegurar una óptima transferencia de calor, reduciendo la temperatura a

Técnica	Ventajas	Inconvenientes
Postcombustión	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aplicable a plantas de generación de energía sin necesidad de grandes modificaciones ▪ Mercado con muchos años de experiencia ▪ Actualmente en desarrollo con aplicaciones, pero a menor escala 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere pretratamiento de gases (NO_x, SO_x ...) ▪ Compromiso entre velocidad de reacción y energía de regeneración ▪ Altos costes y equipos grandes
Precombustión	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Los gases de salida están a mayor presión y con mayor concentración CO₂, bajando el coste de captura ▪ Gastos de compresión para el transporte menor que en la postcombustión, ya que la corriente sale presurizada ▪ Permite el uso de un amplio rango de combustibles ▪ Se obtiene una menor cantidad de impurezas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El uso de carbón implica limpieza del gas de síntesis por la presencia de S, Cl y NH₃ ▪ Requiere cambios importantes para adaptar a instalaciones retrofitting ▪ El uso de turbomáquinas para la utilización de H₂ conlleva una complejidad adicional en el proceso
Oxicombustión	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevada concentración de CO₂ en el gas de combustión ▪ Aplicación en actuales plantas de generación de energía 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta demanda energética en la producción de O₂ criogénico (ASU) ▪ Requiere un alto número de modificaciones en etapas de combustión, depuración de gases y problemas de degradación en zonas de radiación por la corrosión

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de captura de CO₂.

Dado que las tecnologías actuales presentan una serie de inconvenientes aún sin solucionar, se hace necesario el desarrollo de nuevos métodos de captura capaces de solventar los principales problemas de estas técnicas, tales como la cantidad de energía consumida por las plantas de captura, así como el coste asociado a estas alternativas. En la Tabla 2 se exponen las principales tecnologías emergentes para cada método de captura, que incluyen desde variaciones del proceso existente hasta alternativas totalmente innovadoras (Cámara Angel, 2018). De entre las tecnologías emergente de captura de CO₂ mencionas, este trabajo se centrará en las membranas de conducción mixta (tecnología descrita en el capítulo 2), como sistema de separación de oxígeno en lugar de las condiciones criogénicas para los procesos de oxicombustión. En este marco, empresas como Air Products, Praxair o RWTH-Aachen dedican sus esfuerzos al desarrollo de membranas con el objetivo de reducir los costes de inversión y el consumo energético en la producción de oxígeno (Allam, 2009) (Mancini, 2009).

Precombustión	Postcombustión	Oxidación
Reacción mejorada con adsorción (SER)	Procesos avanzados de absorción	Procesos avanzados de absorción
Reactores de membrana (WGSMR)	Procesos de carbonatación-calcinación (Calcium looping)	Combustión con transportadores de oxígeno (Chemical looping combustión)
Conversión a hidrógeno y carbono	Procesos con membranas	Membranas de conducción mixtas de separación de oxígeno
Tecnologías basadas en óxidos de calcio	Procesos de adsorción	Oxidación parcial

Tabla 2. Tecnologías emergentes de captura de CO₂.

Transporte y almacenamiento de CO₂

En lo referente al transporte, los oleoductos son, y es probable que sigan siendo, el método más común para el transporte de grandes cantidades de CO₂ involucrado en CAC. Ya hay millones de kilómetros de tuberías en todo el mundo que transportan distintos gases, incluido el CO₂. El CO₂ gaseoso se comprime normalmente a presiones superiores a 8 MPa para aumentar su densidad y evitar corrientes bifásicas, como resultado su transporte es más económico y sencillo. Este tipo de tuberías opera en lo que se conoce como modo de fase densa, que implica una progresión continua del gas a fase líquida, a temperatura ambiente y altas presiones. En la mayoría de ellas, las corrientes son impulsadas por compresores situados en cabeza de línea y en el caso de las más largas, con estaciones de apoyo en puntos intermedios del recorrido (Nimtz et al., 2010). El CO₂ también puede ser transportado en fase líquida por medio de barcos de gran capacidad o a través del transporte rodado o ferroviario, en tanques aislados que mantienen la temperatura muy por debajo de la ambiental.

El CO₂ puede aparecer en diferentes fases, como gas, líquido, sólido y supercrítico. Por encima de 31,1 °C de temperatura y 73 atmósferas (atm) de presión se encuentra en estado supercrítico, estado en el que todavía se comporta como gas en cuanto que tiende a ocupar todo el espacio disponible, pero como un líquido en lo que a densidad se refiere, variando desde 200 a 900 kg/m³ en función de la temperatura y presión (Figura 19). Si se mueve por debajo de los 31,1 °C y una presión por encima de 73 atm se comporta como un líquido denso (González, 2018), pero durante la inyección en las formaciones geológicas ubicadas en profundidades superiores a 800 m, a menudo aparece como

fluido supercrítico debido al aumento significativo de presión y temperatura (Cascón & Lupión, 2012) (González, 2018).

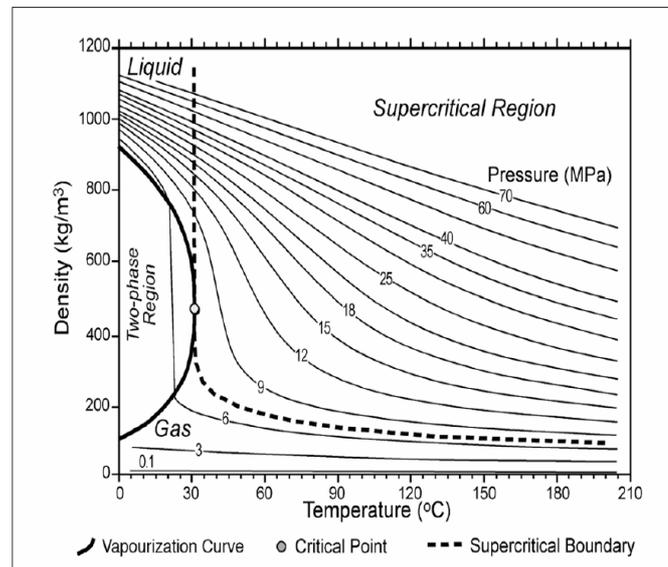


Figura 19. Variación de la densidad de CO₂ en función de la presión y temperatura (Solomon, 2006).

La selección del sitio de almacenamiento para un proyecto de CAC se inicia por cuencas y evaluaciones de idoneidad a escala regional. Sólo las cuencas sedimentarias con depósitos de petróleo y gas, acuíferos profundos de arenisca y carbonato, lechos de carbón y lechos de sal a menudo son el objetivo de la práctica de captura de CO₂ (Bachu, 2003).

Comparativamente, yacimientos de petróleo y gas activos o agotados y profundos acuíferos han sido reconocidos como los mejores sitios de CAC para una eliminación a gran escala de CO₂.

Dependiendo de la temperatura in situ y la presión original, el CO₂ puede almacenarse en un medio geológico ya sea como gas, líquido o fluido supercrítico mediante: trampas estratigráficas y estructurales en ausencia de barreras; atrapamiento residual por fuerzas capilares; trampas de disolución en salmuera; atrapamiento de minerales por precipitación; captura por adsorción en las vetas del lecho de carbón; y almacenamiento en cavernas de sal minadas. Sin embargo, el tipo de mecanismo de retención iniciado durante el almacenamiento de CO₂ depende de las características de la roca y las condiciones de almacenamiento. Comparativamente, la captura capilar se reconoce como un mecanismo rápido, eficaz y seguro para inmovilizar el CO₂ en formaciones subsuperficiales (Raza et al., 2019).

La contención, es el último aspecto clave de almacenamiento de la tecnología CAC, formado por fallas y sellos impermeables (roca sello). Asegura que el CO₂ permanezca en la formación inyectada

durante un largo período de tiempo sin entrar en otras formaciones, contaminar los recursos hídricos y filtrarse a la superficie (Hermanrud et al., 2013). Sin embargo, la integridad de estos sellos puede verse comprometida por las interacciones geoquímicas que pueden conducir a cambios geomecánicos irreversibles de los sitios de almacenamiento o de su roca madre. Estos cambios pueden crear vías de fuga si la presión del fluido inyectado excede la presión de inicio de la fractura de la roca sello debido a la reducción de la resistencia. Como resultado, las evaluaciones de sellos y fallas deben realizarse antes, durante y después de la inyección de CO₂ para garantizar que puedan soportar la presión inyectada del yacimiento durante un período de tiempo significativo (Daniel & Kaldi, 2009).

1.2 Antecedentes, objetivos y alcance

Como se ha visto en el punto 1.1.2, la oxidación es una tecnología prometedora para la captura de CO₂ en centrales térmicas (CT) de producción de energía y otras instalaciones industriales. Esta tecnología se caracteriza por utilizar como comburente oxígeno prácticamente puro, dando como resultado una alta concentración de CO₂ y H₂O (v) en el gas de combustión, siendo separados con una simple condensación. No obstante, este método todavía presenta desafíos en cuanto al desarrollo de mejoras tecnológicas que consigan reducir los efectos medioambientales, económicos y energéticos hasta convertirlo en una opción atractiva para una implantación extendida industrialmente hablando.

En este marco, este trabajo entra dentro de una de las líneas de investigación del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla, bajo la supervisión de la Doctora Esmeralda Portillo Estévez en el ámbito del desarrollo y evaluación de materiales para la producción de oxígeno.

Específicamente, la investigación desarrollada en este Trabajo de Fin de Grado se centra en observar, analizar y cuantificar los efectos termoquímicos que pueden aparecer en un sistema de separación de oxígeno mediante membranas de intercambio iónico (ITM) bajo unas condiciones reales de oxidación para la captura de CO₂. El objetivo de este estudio es la evaluación de materiales que posibiliten la fabricación de nuevas membranas cerámicas mixtas conductoras de iones y electrones, garantizando altos rendimientos de separación a la vez que una buena estabilidad de los materiales seleccionados.

En este aspecto, los objetivos específicos de este trabajo de evaluación del comportamiento termoquímico de membranas de intercambio iónico son:

- Realizar una revisión previa del estado del arte de las ITM que permite seleccionar los

materiales y características de fabricación de membranas actualmente disponibles para su aplicación industrial en condiciones reales de oxidación, garantizando el transporte de oxígeno.

- Desarrollar ensayos experimentales en una planta a escala de laboratorio para analizar los parámetros de operación y conservación de las propiedades de las membranas en unas condiciones de oxidación. El objetivo de esta tarea es reconocer los factores que más afectan a la separación de oxígeno a través de los materiales ITM.
- Evaluar el comportamiento termoquímico a través de una serie de técnicas de caracterización (análisis gravimétrico, análisis composicional mediante espectroscopía de infrarrojos (IR) y análisis morfológico por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX)).
- Seleccionar qué material sufre una menor degradación físico-química en base a los resultados mostrados tras la evaluación de las ITM expuestas a unas condiciones reales de operación

2 ESTADO DEL ARTE

Con lo visto en el capítulo anterior, se hace necesario un desarrollo tecnológico que reduzca los costes de la producción de oxígeno para una correcta implantación de la tecnología de oxicomustión en la industria. En la actualidad existen diferentes métodos de generación de oxígeno comercial, mediante destilación criogénica (ASU), siendo este el más usado, adsorción a alta presión (PSA) o a vacío (VSA) o por separación con membranas poliméricas. Las grandes cantidades de oxígeno requeridas con elevada pureza (>99%) penalizan a la tecnología criogénica elevando en gran medida sus costes por la elevada demanda energética requerida. Por otra parte, los costes de los procesos de adsorción, tanto a alta presión o a vacío tienden a aumentar linealmente con el tamaño de la instalación, siendo rentables a pequeña o mediana escala. Para terminar, las membranas poliméricas suministran oxígeno con una pureza de aproximadamente el 40%, lo cual la convierte en una tecnología no viable a gran escala (Da Costa et al., 2013).

En esta tesitura, muchos estudios plantean una visión alternativa en los procesos industriales que necesiten oxígeno de elevada pureza y en grandes cantidades con el uso de membranas cerámicas selectivas (Da Costa et al., 2013; Estévez, 2018; Julio-Fayos, 2017; Pirou et al., 2019; Ran et al., 2017; Shin & Kang, 2018; Smart et al., 2011). La reducción de los costes de inversión y operativos de la producción de oxígeno es el principal impulsor de la investigación y el desarrollo de membranas de transporte iónico (ITM) como sustituto de la destilación criogénica en cuanto a pureza y cantidad de oxígeno producido. Pero para ver los beneficios que supone el uso de las ITM se requiere estudiar las implicaciones y limitaciones operacionales que permitan comparar las distintas técnicas de producción de oxígeno bajo las mismas condiciones de trabajo. Los principales inconvenientes de la tecnología ITM son las altas temperaturas necesarias para la operación práctica, típicamente entre 700 y 1000 °C, y la estabilidad química y mecánica de los materiales. Como regla general, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la permeación de oxígeno, pero más costosos son los materiales auxiliares y el equipo (Julio-Fayos, 2017).

Este capítulo se centra en el estado actual de las tecnologías ITM. Concretamente en el punto 2.1 se describe los distintos métodos de producción de oxígeno junto con un análisis de las distintas líneas de estudio científico de las ITM y su impacto en los últimos años. El apartado 2.2 se centra en el fundamento teórico de los mecanismos de transporte de oxígeno en membranas, las condiciones de operación, materiales, características y geometrías. Para terminar, el apartado 2.3 describe la incorporación de membranas ITM en procesos de generación de energía (plantas de gasificación con

ciclo combinado y oxidación) y sus ventajas frente a los sistemas de producción de oxígeno tradicionalmente usados (ASU), además de iniciativas para el desarrollo y aplicación de las membranas.

2.1 Introducción

Dentro de los distintos métodos de producción de oxígeno se distinguen dos grupos, los procesos criogénicos, destilación criogénica, y los procesos no criogénicos, adsorción (PSA o VSA), membranas poliméricas y membranas cerámicas. En los siguientes párrafos se describen los procesos mencionados anteriormente, así como sus principales características, exponiendo la tecnología más prometedora de cara al futuro.

La **destilación criogénica** actualmente es la técnica más desarrollada para la producción de oxígeno, nitrógeno y argón presentes en el aire como productos gaseosos o líquidos. La técnica se basa en la destilación fraccionada, donde el aire se separa en función de las distintas temperaturas de ebullición de sus componentes (volatilidad). El aire se comprime a la entrada, se enfría y se depura. Luego atraviesa una columna de doble presión, consiguiendo el nitrógeno por la parte superior y el oxígeno por la inferior (Figura 20). La columna de destilación usada es una columna doble de presión, una de alta presión y otra de baja presión (5 bar y 1 bar respectivamente), que funcionan una encima de la otra, separando el nitrógeno, el argón y el oxígeno. Al finalizar la separación, el oxígeno y el nitrógeno son comprimidos hasta la presión necesaria para su entrega. (Gesti et al., 2015) (Cerrada Martínez, 2017).

El método ASU, el más maduro en la producción de oxígeno, capaz de producir grandes caudales de oxígeno de elevada pureza (99%), pero penalizado con un elevado coste energético y el mantenimiento de la maquinaria que tiene que trabajar a temperaturas criogénicas (-300 °F).

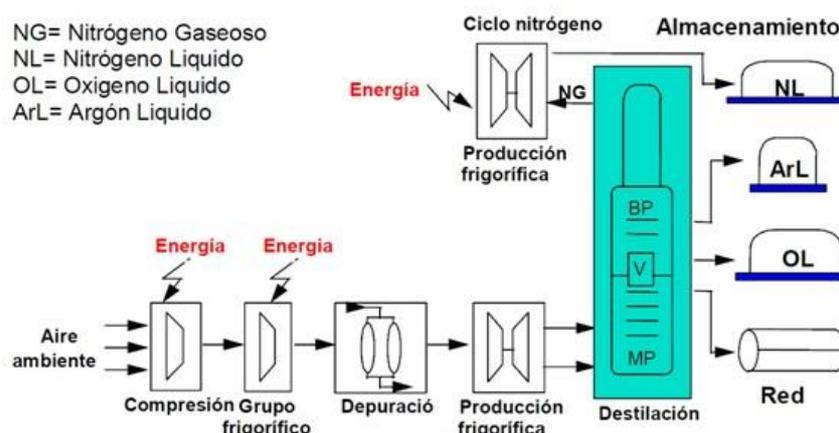


Figura 20. Esquema proceso destilación criogénica (*Tecnologías de Separación Del Aire - Ingeniería Química, n.d.*).

El proceso de **adsorción** se basa en el principio físico donde los componentes de una mezcla líquida o gaseosa se adhieran de manera selectiva (afinidad entre el sólido y el adsorbato, que es lo que se adhiere al sólido) a la superficie de un sólido (adsorbente). Los adsorbentes empleados (zeolitas, carbón activado, tamices moleculares...) suelen venir en forma granular, empaquetados en lechos fijos por donde circula la mezcla. Los adsorbentes se agotan rápidamente, por lo que se opera con dos lechos en paralelo donde mientras un lecho se agota, el otro está siendo regenerado (Figura 21).

La regeneración de los lechos de adsorción se realiza controlando distintas variables como la temperatura, la concentración, la presión o una combinación de estas. En el caso de PSA (pressure swing adsorption), la variable a controlar es la presión. Como su nombre indica, el lecho adsorbente es presurizado para desorber y lograr la liberación de las moléculas atrapadas. Los sistemas PSA son capaces de conseguir corrientes de oxígenos con purzas de entre el 90-95% (Phair & Badwal, 2006), operando de forma simple, se divide en cuatro etapas (Gesti et al., 2015):

- Primero, para alcanzar la presión de trabajo se presuriza el adsorbedor.
- Se hace pasar la corriente de aire a tratar a la presión de trabajo. Conforme va circulando el aire por el adsorbedor, este se va saturando hasta que el contaminante alcanza su punto de ruptura, ahí se interrumpe la circulación de aire.
- Se procede a la despresurización cuando el lecho esté saturado, comenzando la adsorción del adsorbedor en paralelo para no interrumpir la producción.
- Se regenera el lecho saturado con una corriente de purga.

Los procesos de adsorción llevan tiempo en la industria y por sus características es una técnica económica comparada con la destilación criogénica, pero tiene el problema de necesitar lechos en

paralelos y equipo adicional para el tratamiento del aire de alimentación.

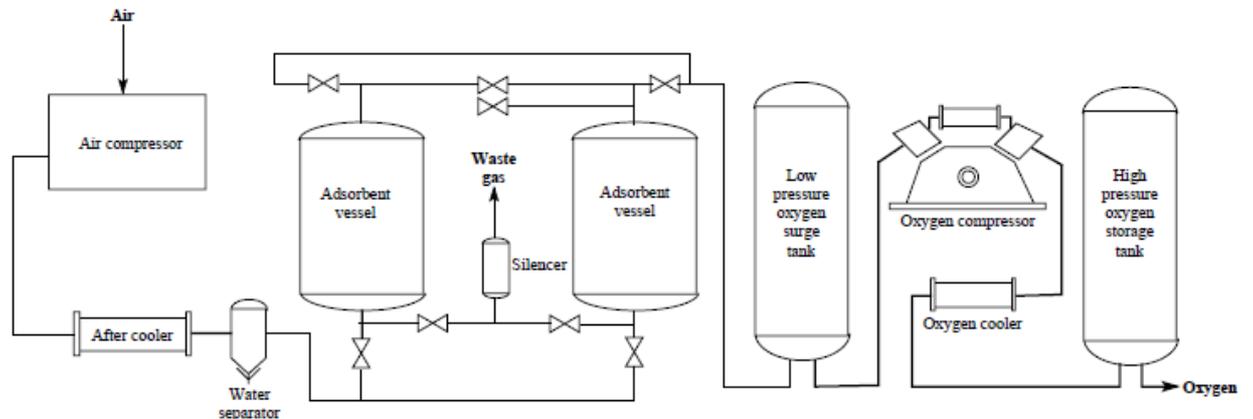


Figura 21. Esquema proceso PSA (Scott, n.d.).

La tecnología de **membranas** convencional implica pasar aire por un filtro de membrana. En las membranas cerámicas, conocidas comúnmente como membranas de intercambio iónico (ITM), se necesita una corriente de aire de alimentación a alta temperatura. El aire se hace pasar por una unidad ITM, donde el oxígeno es ionizado a través de la membrana debido a la diferencia de presión parcial de oxígeno en ambos lados de la unidad ITM (Figura 22). La tecnología ITM es la más nueva, aunque con grandes perspectivas de desarrollo debido a una obtención de oxígeno del 99% de pureza, pero también penalizado energéticamente por la necesidad de aumentar la temperatura y presión del aire de entrada, de ahí que se trabaje en nuevos materiales. Las membranas poliméricas destacan por su facilidad de operación, su versatilidad y su bajo coste, ya que tiene un tamaño compacto, poco mantenimiento y poco peso, sin embargo, tiene una producción de oxígeno del 40% de pureza aproximadamente (Prakash Rao & Michael Muller, 2007).

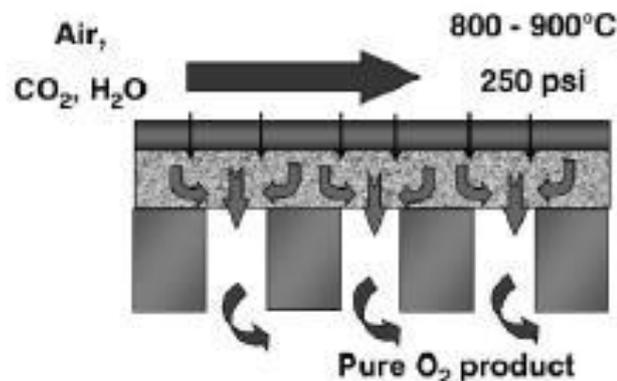


Figura 22. Separación de oxígeno por ITM (Prakash Rao & Michael Muller, 2007).

Dada la alta pureza de oxígeno requerida en los procesos de oxicomcombustión (>95%), quedan dos opciones viables, destilación criogénica y membranas ITM, para la producción oxígeno. La tecnología ITM tiene un futuro prometedor puesto que requiere una menor cantidad de energía y un menor coste capital que la destilación criogénica. La tecnología ITM se encuentra en un desarrollo poco maduro, pero se postula como el mejor candidato para sustituir la destilación criogénica en la producción de oxígeno en grandes cantidades y alta purzas. Esto ha provocado un fuerte interés en la tecnología de membranas ITM en los últimos años.

Como se observa en la Figura 23, el número de artículos publicados en 2016 aumentó aproximadamente seis veces a los publicados en 2001. En la primera década hubo un rápido aumento en el número anual de artículos publicados, disminuyendo la velocidad, de 2011 a 2013. Durante los dos años siguientes, el aumento de publicaciones parecía alcanzar una meseta alrededor de 1600 y 1800, respectivamente. Esto sugiere que la primera década del siglo XXI fue un período de investigación de rápido crecimiento sobre las membranas de intercambio iónico. A pesar del creciente interés por esta línea de investigación, las unidades ITM continúan siendo un tema de investigación activo, dado que desde 2011 se publicaron más de 1600 artículos anualmente. Esta tendencia continuó en 2017 donde se publicaron más de 2000 artículos.

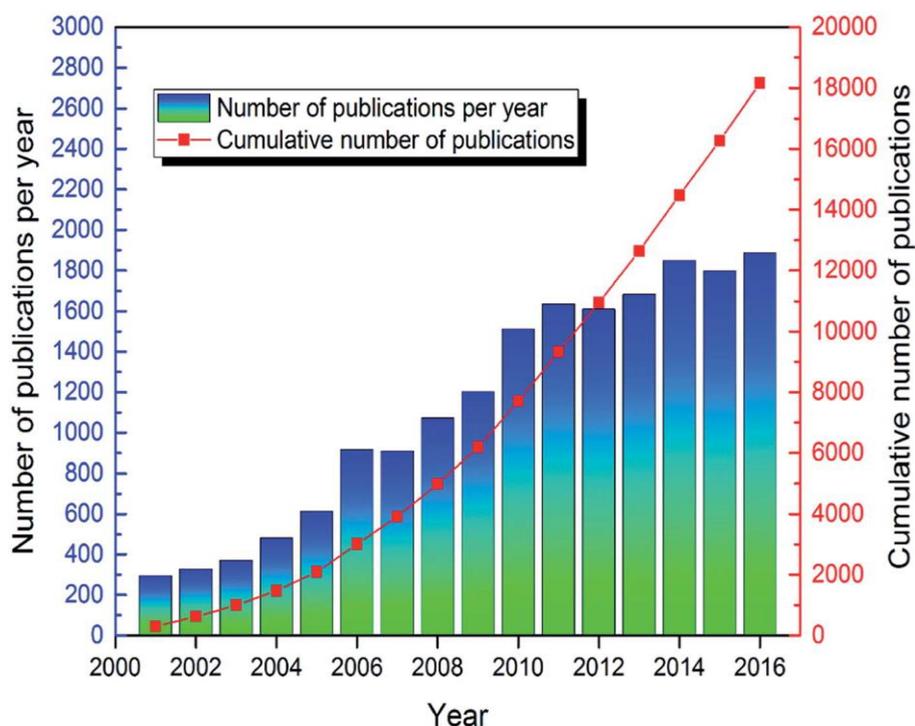


Figura 23. Número de publicaciones por año y número acumulado de publicaciones sobre membranas de intercambio iónico desde 2001 (Jiang et al., 2018).

2.2 Tecnologías de membrana de intercambio iónico

2.2.1 Introducción

En los últimos años, las perspectivas que ofrece la transformación de nuestra economía basada en combustibles fósiles hacia una economía circular y sostenible representan un desafío tecnológico y una enorme transición social. Teniendo en cuenta el modelo industrial 'take-make-waste' (extraer-fabricar-eliminar), la economía circular tiene como objetivo redefinir el crecimiento, enfocándose en los beneficios positivos para la sociedad, enfatizando el papel de las fuentes renovables y adoptando nuevas tecnologías con la intención de reconstruir una nueva infraestructura industrial capaz de reemplazar la explotación de combustibles fósiles, reciclando residuos como productos de valor agregado (Kalmykova et al., 2018).

En la última década, el potencial de las operaciones de membrana fue muy reconocido en distintos sectores. En la actualidad, la ingeniería de membranas representa una disciplina científica que se ocupa del diseño, gestión y control de las distintas tecnologías de membranas, permitiendo identificar la operación de membrana más adecuada para un proceso industrial específico. Su adopción orientó beneficiosamente la elección de la tecnología de membranas más adecuada en varios sectores industriales que van desde la industria química y petroquímica a la agroalimentaria, desde la desalación de agua y el tratamiento de aguas residuales hasta la separación de gases, incluida la refinería industrial y los sistemas de post/pretatamiento, etc (Iulianelli & Drioli, 2020).

Por lo tanto, las operaciones de membrana resultan ser tecnologías consolidadas en la separación de gases y el tratamiento de aguas residuales y de agua de mar, mientras que están atrayendo un interés considerable también como aplicaciones emergentes en términos de condensadores de membrana y reactores de membrana.

En función de los materiales se puede clasificar las membranas en distintos grupos, orgánicas (poliméricas), inorgánicas y biológicas. En el sector industrial las más fabricadas son las orgánicas como consecuencia de su fácil procesamiento a la hora de adoptar distintas configuraciones, así como la amplia gama de polímeros para la fabricación de membranas. Actualmente, las membranas inorgánicas (cerámicas) están recibiendo una atención especial debido a sus ventajas frente a las membranas poliméricas, reflejadas en la Tabla 3 (Estévez, 2018)(Ladewig & Al-Shaeli, 2017).

Ventajas	Inconvenientes
Estabilidad a largo plazo a altas temperaturas	Elevado coste de inversión
Resistencia a ambientes agresivos	Fenómeno de fragilización (en el caso de las membranas densas de Pd)
Resistencia a elevadas caídas de presión	Sistemas con baja superficie de membrana por unidad de volumen
Resistencia a la degradación microbiológica	Dificultad para lograr altas selectividades en membranas por unidad de volumen
Facilidad de limpieza al ensuciarse	Baja permeabilidad de las membranas (densas) altamente selectivas de H ₂ a bajas temperaturas
Fácil activación catalítica	Dificultad de sellado a altas temperaturas

Tabla 3. Ventajas e inconvenientes de las membranas cerámicas (Ladewig & Al-Shaeli, 2017).

2.2.2 Fundamento teórico: Mecanismo de transporte de oxígeno

Una propiedad intrínseca de los materiales utilizados en las membranas de transporte de oxígeno es que conducen iones de oxígeno a altas temperaturas, preferentemente superior a 700 °C. El transporte de oxígeno a través de densas membranas cerámicas se produce principalmente debido a la difusión iónica de aniones de oxígeno (O²⁻) a través de la red cristalina desde el lado de alimentación al lado de permeado. Sin embargo, el proceso de transporte de oxígeno consta de varios pasos, que se describen a continuación y se muestran en la Figura 24 (García-Fayos et al., 2020)(Olaya & Alfaro, 2013):

1. Difusión de O₂ de la corriente de alimentación a la superficie de la membrana.
2. Adsorción de O₂ en la superficie de la membrana en el lado de alimentación.
3. Reacción de intercambio en superficie de disociación: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
4. Incorporación del ion oxígeno en la red cristalina de la membrana.
5. Difusión de iones a través de la estructura y difusión de electrones por bandas electrónicas.
6. Adsorción de O₂ en la superficie de la membrana en el lado del permeado.
7. Reacción de intercambio en superficie de recombinación: $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$

8. Desorción de la molécula de O_2 de la superficie de la membrana.

9. Difusión de O_2 desde la superficie de la membrana hasta la corriente de permeado.

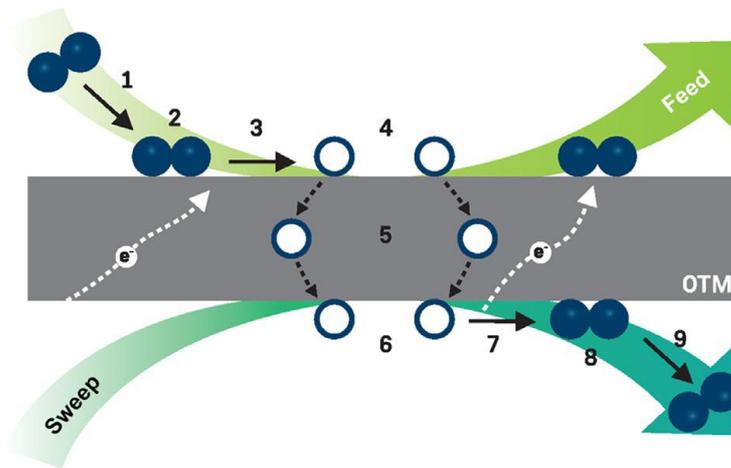


Figura 24. Pasos involucrados en el transporte de oxígeno (Garcia-Fayos et al., 2020).

La permeación de oxígeno a través de membranas cerámicas se produce principalmente debido a la difusión iónica de aniones de oxígeno (O^{2-}) a través de la red cristalina desde el lado de alimentación al lado de permeado. Como se muestra en la Figura. 24, los dos principales procesos de transporte responsables de la permeación de oxígeno en las membranas ITM son: la difusión másica (paso 5) y las reacciones de intercambio de superficie o cinética superficial (pasos 3 y 7).

- Difusión másica (Julio-Fayos, 2017).

Según la teoría, se puede lograr una permeación selectiva infinita de O_2 con el uso de membranas. Esto se debe principalmente al hecho de que el transporte de oxígeno se realiza a través de un material denso que sólo permite el paso de aniones de oxígeno. La base del transporte másico es el flujo de O^{2-} a través de la red cristalina saltando de una vacante de oxígeno a la siguiente, como se muestra en la Figura 25 para el caso de la perovskita. Este flujo de iones de oxígeno debe compensarse con carga mediante un flujo simultáneo de electrones o huecos de electrones en la dirección opuesta.

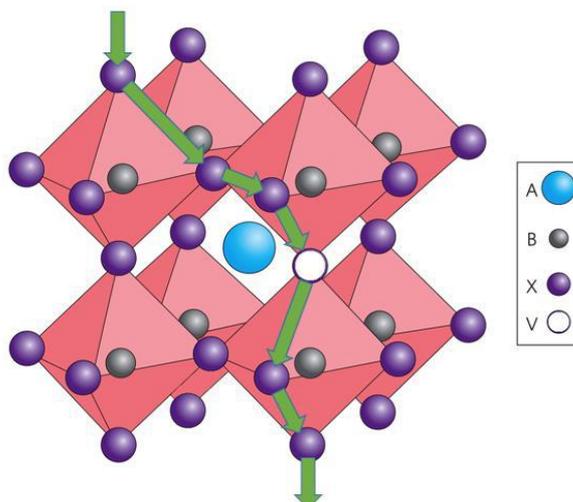


Figura 25. Difusión de aniones de oxígeno a través de los huecos de oxígeno en una estructura de perovskita (Julio-Fayos, 2017).

El flujo de partículas que se difunden a través de la red se describe mediante la ecuación de Wagner (Gellings et al., 1997) y depende de la conductividad del material (σ_k), el número de carga (z_k) y el gradiente del potencial electroquímico ($\nabla\eta_k$) cuando se ignoran los términos cruzados entre los flujos:

$$J_k = \frac{\sigma_k}{z_k^2 * F^2} \nabla\eta_k \quad Ec 1.1$$

El gradiente electroquímico es la principal fuerza impulsora responsable de la difusión a través del volumen, siendo definido por el gradiente de potencial químico ($\nabla\eta_k$) y eléctrico ($\nabla\phi_k$) como se describe en la ecuación:

$$\nabla\eta_k = \nabla\eta_k + z_k F \nabla\phi_k \quad Ec 1.2$$

El gradiente de potencial eléctrico puede despreciarse asumiendo que en estado estacionario no se produce acumulación de carga y, por lo tanto, se alcanza la electroneutralidad:

$$2J_{O^{2-}} = J_h - J_e \quad Ec 1.3$$

Combinando las ecuaciones 1.1 a 1.3 y considerando que $j_{O_2} = \frac{1}{2} j_{O^{2-}}$, el flujo de oxígeno se puede expresar como:

$$J(O_2) = \frac{1}{4^2 F^2} \frac{\sigma_{el} \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \nabla\mu_{O_2} \quad Ec 1.4$$

Donde σ_{ion} y σ_{el} son la conductividad iónica y electrónica, respectivamente. El flujo de oxígeno en la ecuación 1.4 se refiere a un punto local en el volumen, integrando esta expresión a través del espesor de la membrana (L) usando la relación $\nabla\mu_{O_2} =$

$\partial RT \ln p_{O_2} / \partial x$ se obtiene una ecuación de Wagner modificada que describe la permeación de oxígeno a través de una membrana:

$$J(O_2) = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{\ln p_{O_2}'}^{\ln p_{O_2}''} \frac{\sigma_{el} \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln p_{O_2} \quad Ec 1.5$$

En la ecuación, p_{O_2}'' y p_{O_2}' corresponden a las presiones parciales de oxígeno en los lados de alimentación y permeado, respectivamente; F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases ideales y T representa la temperatura.

- Cinética superficial (Smart et al., 2011) (Julio-Fayos, 2017)

La ecuación 1.5 es válida sólo cuando la difusión másica de oxígeno limita la permeación de oxígeno. Normalmente, esto ocurre a temperaturas intermedias y altas (>700 °C) y para espesores de membrana por encima de un valor conocido como espesor de membrana característico (L_c). Este espesor, establece el valor en el que la permeación de oxígeno está igualmente gobernada por la difusión másica y la cinética que tiene lugar en la superficie de la membrana. Por lo tanto, a temperaturas inferiores a 700 °C y para membranas más delgadas que L_c , la permeación de oxígeno no puede predecirse mediante la ecuación 1.5 y, por tanto, es necesaria otra expresión.

El oxígeno molecular se difunde desde la corriente de alimentación a la superficie de la membrana, donde se producen reacciones secuenciales antes de la incorporación de O^{2-} en la estructura cristalina y la posterior difusión másica. Estas reacciones superficiales implican una serie de pasos que pueden incluir adsorción, disociación, transferencia de carga, difusión superficial de especies intermedias y finalmente incorporación en la red. Tales reacciones se representan en la Figura 24 como pasos 1 a 4. Una vez que se produce el transporte de oxígeno, las mismas reacciones en la dirección inversa tienen lugar en la superficie de la membrana del lado del permeado, pasos 6 a 9 en la Figura 24, completando de esta manera el transporte del oxígeno desde el lado de la alimentación al lado del permeado.

En contraste con la difusión másica, es bastante difícil obtener una expresión general que modele la dinámica del oxígeno en la superficie de la membrana. Además del hecho de que las reacciones en la superficie no son del todo bien conocidas, aspectos como el gas de barrido usado (argón, nitrógeno, metano...) pueden influir en los pasos que limitan la velocidad. También, otros fenómenos superficiales como la adsorción competitiva entre O_2 y ciertos compuestos (por ejemplo, CO_2 y SO_2) en los sitios de superficie activa también afecta las reacciones de oxígeno, agregando nuevos parámetros e incertidumbres (Hammami et al.,

2009).

La ecuación de Onsager (Gellings et al., 1997) se puede utilizar para describir el flujo de oxígeno a través de la interfaz sólido-gas en la superficie de la membrana:

$$J(O_2) = J_{ex}^O \frac{\Delta\mu_{O_2}^{int}}{RT} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \quad Ec 1.6$$

Donde $\Delta\mu_{O_2}^{int}$ es la diferencia de potencial químico de oxígeno a través de la interfase y J_{ex}^O es la tasa de intercambio cuando no hay gradiente de potencial químico de oxígeno. Como se mencionó anteriormente, cuando el espesor de la membrana es igual a L_c , entonces la fuerza impulsora total se comparte entre el transporte másico y la cinética superficial, y L_c se puede definir como:

$$L_c = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \frac{1}{J_{ex}^O} \quad Ec 1.7$$

Si se asume la cinética lineal de las leyes de velocidad pertinentes cuando tanto la difusión en masa como las reacciones de intercambio en la superficie gobiernan el transporte, y combinando las ecuaciones 1.6 y 1.7, entonces el flujo de oxígeno puede expresarse mediante la siguiente expresión:

$$J(O_2) = \frac{1}{1 + 2L_c/L} \frac{1}{16F^2} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \frac{\Delta\mu_{O_2}^{total}}{L} \quad Ec 1.8$$

donde $\Delta\mu_{O_2}^{total}$ es la diferencia de potencial químico de oxígeno total a través de la membrana.

2.2.3 Naturaleza, composición, síntesis, geometría y sinterización

En lo referente a membranas de intercambio iónico es importante tener en cuenta ciertos aspectos como son la naturaleza, composición y geometría del material que la compone al igual que el proceso de sinterización, ya que de esto depende el sistema de membrana a utilizar.

Naturaleza y composición

Las membranas utilizadas para la producción de oxígeno son principalmente membranas inorgánicas. Estas se pueden dividir en las siguientes categorías:

Membranas porosas. En esta categoría se incluyen tanto las membranas metálicas como las

cerámicas. Estas membranas están formadas por sustratos mecánicamente fuertes que consisten en estructuras porosas. La permeación y la permeabilidad selectiva de la membrana dependerán de la morfología y microestructura de las capas de barrera. Los principales mecanismos de transporte que conducen a la separación del gas en estas estructuras porosas son el flujo viscoso, la difusión de Knudsen, la difusión de superficie, la condensación capilar y el tamizado molecular.

Membranas densas. Estas son las membranas más utilizadas para realizar la separación de oxígeno debido a la alta permeabilidad selectiva que se puede lograr (incluso infinita). Las membranas cerámicas, las membranas metálicas y las membranas inmovilizadas por líquido son los tres tipos principales de membranas densas que se pueden encontrar. Las membranas cerámicas y metálicas consisten en materiales que permiten preferentemente el paso de O₂ en forma de átomos o iones a través de la estructura cristalina, mientras que la tercera categoría comprende un líquido (semipermeable para O₂) que llena una estructura porosa.

Entre todas las membranas mencionadas anteriormente, las membranas cerámicas densas suelen ser utilizadas para aplicaciones que implican la separación de oxígeno (Castillo, 2011). Los materiales cerámicos muestran conductividad tanto iónica como electrónica, son conocidos por sus buenas propiedades en la separación de oxígeno desde la década de 1970 (Cales & Baumard, 1982; Calès & Baumard, 1984; Takahashi et al., 1976). Estos materiales cerámicos consisten en capas densas de óxidos multimetálicos que presentan metales alcalinos, alcalinotérreos, de tierras raras o de transición juntos en la misma estructura cristalina. La permeación de oxígeno en estado sólido a través de estos materiales es posible gracias a la presencia de huecos de oxígeno en la red cristalina, ya que son membranas no porosas.

En cuanto a materiales con una buena conductividad mixta iónica-electrónica para la permeación de oxígeno, destacan estructuras cristalinas basada en sistemas de fluorita y perovskita (Gellings et al., 1997). Además de estos materiales, otros compuestos que presentan interesantes propiedades de transporte de oxígeno son el pirocloro (A₂B₂O₇), la brownmillerita (A₂B₂O₅), la serie Ruddlesden-Popper (A_{n+1}B_nO_{3n+1}), los materiales de estructura de tipo K₂NiF₄ ortorrómbicos y Sr₄Fe_{6-x}Co_xO₁₃ (Bochkov et al., 1999; Kharton et al., 2003; J. Xue et al., 2015). Sin embargo, por su menor rendimiento en comparación con las fluoritas y perovskitas elimina el interés por estos materiales. Otra opción son los materiales compuestos de doble fase, como el CGO-LSFC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}-La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}), que comprenden dos materiales diferentes, cada uno de los cuales proporciona una conductividad específica (electrónica o iónica).

Fluoritas

Los materiales consisten en aniones que forman un empaquetamiento cúbico simple con cationes que

ocupan la mitad de los intersticios con una estructura AO_2 . Como se puede observar en la Figura 26, la estructura de fluorita presenta un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, con un intersticio vacío ubicado dentro del espacio interno de la estructura aniónica. Varios óxidos de fluorita, como la zirconia estabilizada con itria, YSZ (óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con itria), la ceria dopada con samario (SDO o CSO) o la ceria dopada con gadolinio, GDO o CGO (óxido de cerio (CeO_2) dopado con gadolinio) poseen suficiente estabilidad química para su uso en aplicaciones ITM (Da Costa et al., 2013).

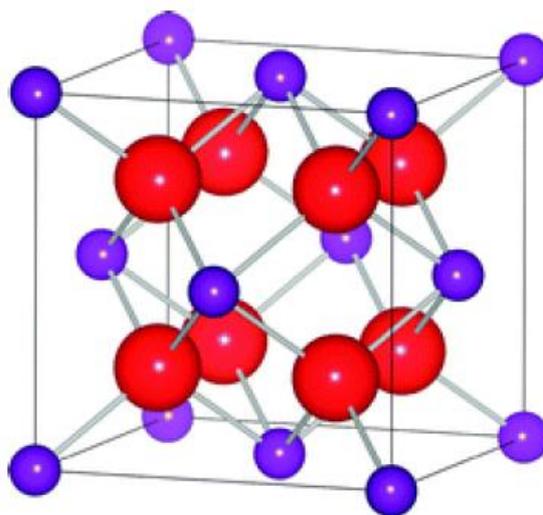


Figura 26. Estructura ideal fluorita. Las esferas rojas grandes representan iones de O^{2-} y las esferas pequeñas de color púrpura iones A^{4+} . (Malavasi et al., 2010)

Normalmente, las fluoritas presentan una alta conductividad iónica y, por tanto, se utilizan comúnmente como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Sin embargo, la mayoría de ellos son conductores iónicos puros, mediante el dopaje catiónico adecuado es posible obtener materiales con suficientes propiedades para el transporte de oxígeno. El principal interés de las fluoritas se centra en su alta conductividad iónica y la estabilidad en determinadas condiciones (Da Costa et al., 2013; Estévez, 2018; Julio-Fayos, 2017).

Perovskita

La estructura general de un material de perovskita es ABO_3 , donde A y B son cationes. A es típicamente un metal alcalinotérreo o un metal de transición, mientras que B es un metal de transición o un metal de tierras raras. Las perovskitas presentan empaquetamiento cúbico, donde el catión A ocupa la posición central en el cubo y los cationes B se ubican en las esquinas, estando coordinados con aniones de oxígeno formando un octaedro BO_6 . En la Figura 27 se representa la

estructura ideal de perovskita.

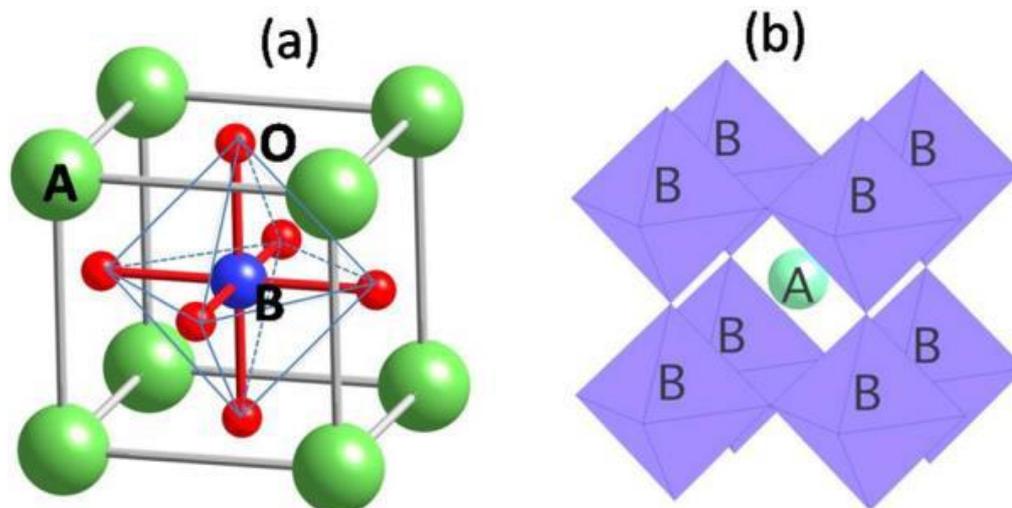


Figura 27. (a) Estructura ideal perovskita. (b) Ordenación octaédrica BO_6 alrededor del catión B (Fu & Itoh, 2011)

Varias perovskitas presentan altos valores mixtos de conductividad iónica y electrónica, por lo que los flujos de oxígeno más altos reportados corresponden a materiales con esta estructura (Baumann et al., 2011; Sunarso et al., 2008). Además, las perovskitas se pueden dopar fácilmente en las posiciones A y B con otros cationes, ajustando los materiales para una amplia gama de aplicaciones y también para mejorar su conductividad y estabilidad mixta. Esto último se puede hacer aumentando las vacantes de oxígeno o la no estequiometría de oxígeno, expresada como δ . Las perovskitas típicas que presentan conducción mixta son aquellas con la fórmula general $(Ba, Sr, La, Ca)(Fe, Cr, Co, Ga)O_{3-\delta}$. Dependiendo de la formulación se pueden obtener diferentes propiedades, por lo que los esfuerzos de I+D se centran en el desarrollo de composiciones de membranas que presenten alta conductividad mixta y estabilidad química y mecánica (Da Costa et al., 2013) (Smart et al., 2011) (Wu et al., 2018).

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) ha sido una de las perovskitas más estudiada ya que ha demostrado consistentemente flujos de oxígeno altos, unos $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ para geometría plana y $9 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ para una geometría de fibra hueca operando aproximadamente a 900°C . Como ocurre con todas las tecnologías de membranas, el grosor de la membrana influye significativamente en el flujo de oxígeno general. Las membranas de disco tienden a ser más gruesas (aproximadamente 1 mm) y, por lo tanto, entregan flujos de oxígeno más bajos que las de fibra hueca, más delgadas (aproximadamente 0,3 mm). Sin embargo, BSCF es inestable a temperaturas inferiores a 825°C , lo que provoca un cambio de fase cristalina y un fallo mecánico de la membrana. Esto es significativo ya que las temperaturas de funcionamiento más bajas son más deseables. Por tanto, generalmente se

prefiere el $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) más estable, a pesar de sus menores flujos de oxígeno. Las membranas LSCF con forma de fibra hueca generalmente dan flujos de oxígeno de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Da Costa et al., 2013).

Las fluoritas exhiben una estabilidad muy buena en entornos hostiles que se pueden encontrar en la mayoría de las aplicaciones industriales, sin embargo, la baja conductividad electrónica que también presentan conduce a una permeación de oxígeno muy baja, del orden de $6 \cdot 10^{-11}$ a $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Por el contrario, las perovskitas exhiben flujos de permeación sobresalientes, entre $1 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Estévez, 2018), pero al mismo tiempo comportamientos de estabilidad poco prácticos que las hacen inadecuadas para determinadas aplicaciones industriales.

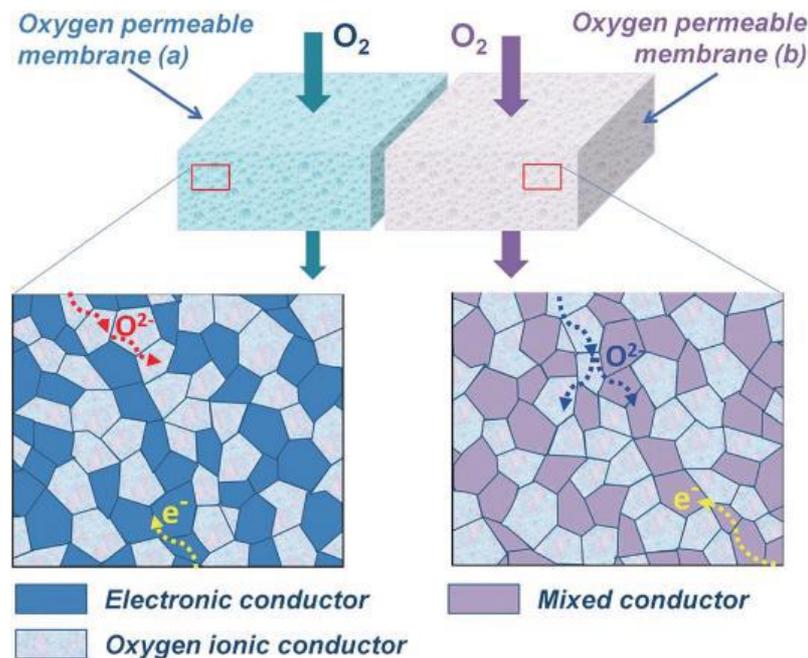


Figura 28. Esquema membrana de doble fase (Dong et al., 2011).

Por lo tanto, los materiales compuestos de doble fase (Figura 28), como el CGO-LSFC o el YSZ-LCCN ($(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}\text{-LaCr}_{0.85}\text{Cu}_{0.10}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$) que muestra un flujo de $1.02 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ($950 \text{ }^\circ\text{C}$, air/ N_2) (Pirou et al., 2018), comprenden dos materiales diferentes (uno que proporciona conductividad electrónica y el otro conductividad iónica), son una opción muy prometedora para obtener materiales estables con suficiente conducción mixta para cumplir con los requisitos de permeación de oxígeno. Algunos ejemplos de materiales compuestos para aplicaciones de oxígeno son (Dong et al., 2011):

- Compuestos de cerámica y metal.
- Cerámica - compuestos cerámicos: fluorita/espinela, perovskita/espinela, fluorita/perovskita.

Síntesis

Uno de los principales métodos para la síntesis de materiales ITM es la ruta sol-gel de Pechini, aunque dependiendo de las características deseables de los polvos y de la naturaleza del precursor del metal se pueden usar otros métodos como la coprecipitación, que permite la síntesis de polvos de tamaño nanométrico. Aunque algunos polvos de materiales, como BSFC y LSFC, ya están disponibles por proveedores comerciales como, Sigma-Aldrich.

El método Pechini permite la mejora del flujo de oxígeno con respecto al método de mezcla en estado sólido debido a la mejora de morfología y homogeneidad. Esto se debe principalmente a la obtención de compuestos óxidos finales libres de carbonatos, químicamente homogéneos, de alta densidad relativa y pequeño tamaño (Julio-Fayos, 2017).

Los precursores (nitratos metálicos) en polvo son mezclados con agua para obtener una solución homogénea. Después de obtener la disolución completa, se añade ácido cítrico como agente quelante para evitar la segregación parcial de metales. A continuación, se añade etilenglicol para polimerizar con el agente quelante, produciendo un polímero organometálico (en una proporción molar 1:2:4 con respecto a la solución, ácido cítrico y etilenglicol, respectivamente). A esta complejación le sigue la deshidratación a baja temperatura (hasta 270°C) y una descomposición térmica de los precursores (la temperatura varía según el compuesto a sintetizar) en aire, obteniendo el compuesto en polvo con las fases estructurales deseadas. Para terminar, el polvo compuesto es sinterizado (Figura 29).

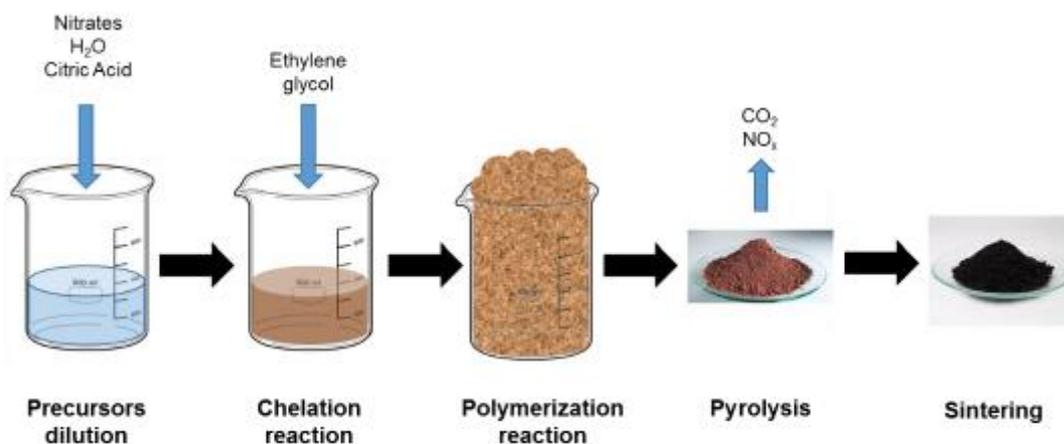


Figura 29. Método de síntesis Pechini (Julio-Fayos, 2017).

La preparación de la muestra a partir de polvos sinterizados se muestra en la Figura 30. Las membranas utilizadas en este proyecto consisten en discos planos y densos con un diámetro de aproximadamente 15 mm. Para asegurar una buena homogeneidad durante el proceso de

sinterización, los polvos de partida se muelen con bolas en acetona o etanol durante horas reduciendo y homogeneizando así el tamaño de partícula. Después de la molienda, los polvos se separan de las bolas y se secan. Posteriormente, se obtienen polvos homogéneos mediante tamizado a través de tamices de acero del tamaño de malla deseado (Bermudez et al., 2018).

Se utiliza una matriz de acero, del diámetro necesario según el tamaño deseado de la membrana, para presionar uniaxialmente el material, por ejemplo, a 125 MPa durante 3 minutos según el compuesto. Para terminar, el disco se sinteriza a alta temperatura para densificar la muestra. La temperatura y el tiempo del proceso dependen del material. En algunos casos, ambos lados del disco son serigrafiados con una capa catalítica, como metales o materiales compuestos, para mejorar el comportamiento catalítico de la superficie (Julio-Fayos, 2017).

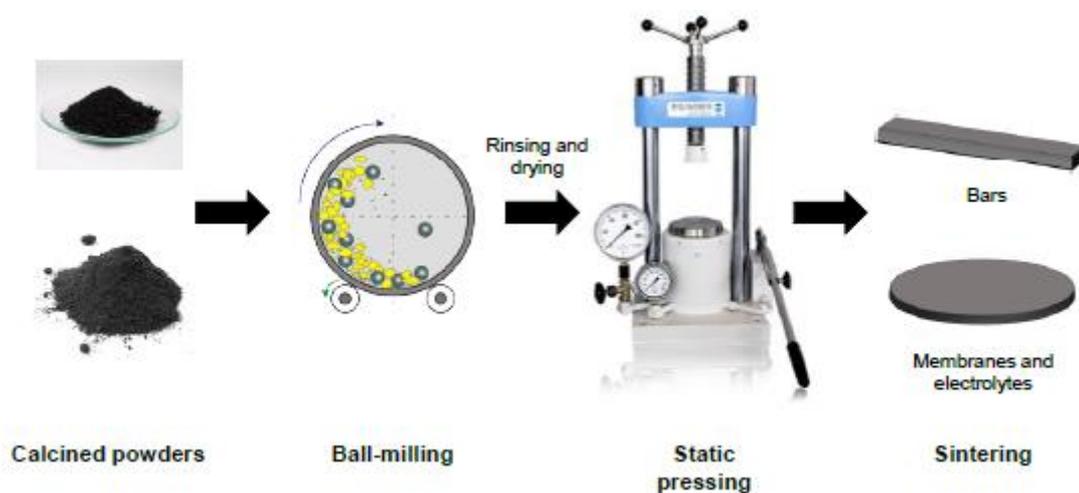


Figura 30. Esquema de fabricación de membranas ITM (Julio-Fayos, 2017).

Geometría

Los métodos de preparación de la membrana y las configuraciones de módulo adecuadas están fuertemente vinculados a la estructura requerida del material de la membrana. Se pueden identificar varios tipos de estructura de membrana.

La mayoría de las membranas no líquidas, ya sean poliméricas, cerámicas o metálicas, se pueden preparar como estructuras simétricas o asimétricas. Sin embargo, la optimización para una alta tasa de flujo generalmente se dirige hacia estructuras asimétricas con una superficie selectiva más delgada combinada con una capa de soporte no selectiva más gruesa (capa porosa), como muestra la Figura 31 (Estévez, 2018).

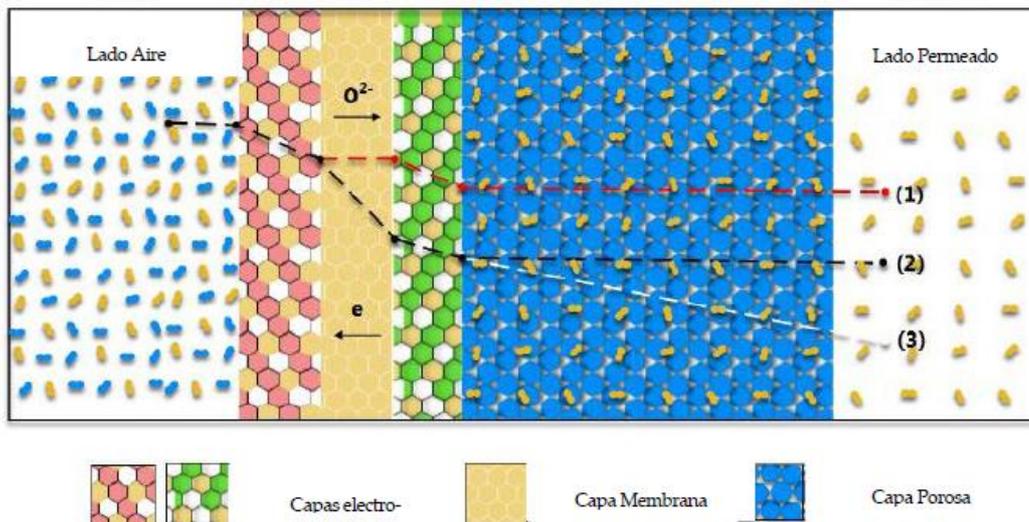


Figura 31. Estructura típica de membrana de intercambio iónico (Estévez, 2018).

Hay una serie de geometrías de membrana que pueden ensamblarse en módulos de membrana para la separación del aire. Las principales configuraciones de membranas que actualmente están buscando tanto la industria como los grupos de investigación de todo el mundo incluyen las membranas planas, en espiral y tubulares.

En la geometría plana con forma de disco o “plate and frame” (Figura 32) se colocan un conjunto de discos de membranas unos encima de otros, apilados, con unos separadores se deja espacio entre ellos, estos son soportados por placas conectadas por un vástago de tensión. El proceso de fabricación de estas membranas es muy sencillo, usando técnicas de prensado estático. Para esta tipología el flujo de alimentación entra por uno de sus extremos, pasando por toda la membrana, mientras el permeado sale por la parte central, recogido por un colector. Con esta configuración hay que tener en cuenta que pueden surgir problemas de sellado, como consecuencia del área a sellar y la elevada presión diferencial (Mohanty & Purkait, 2011).

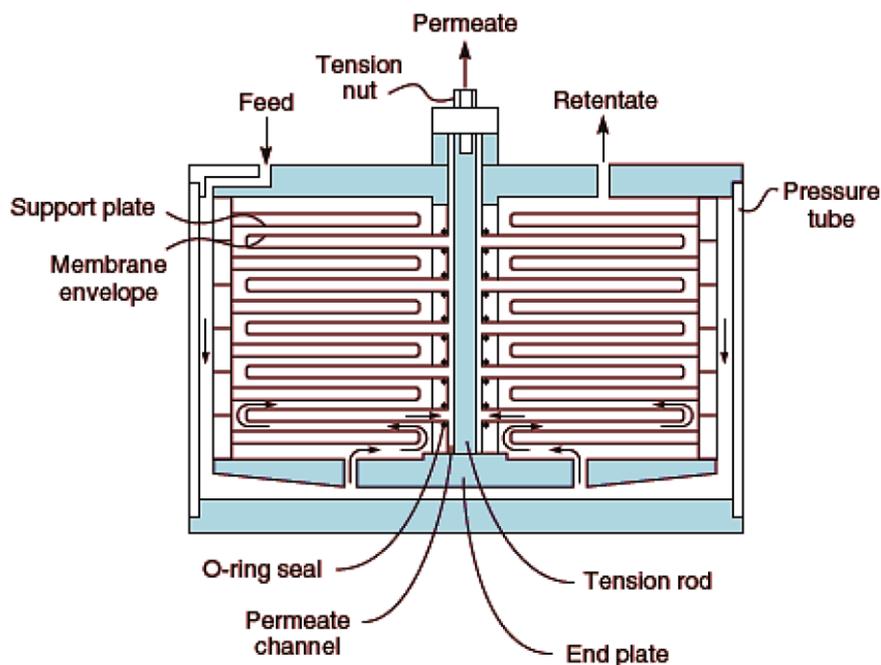


Figura 32. Geometría de membrana “plate and frame” (Mohanty & Purkait, 2011).

Los módulos de membrana enrollada en espiral son poco usados en el diseño de membranas de intercambio iónico. Estos constan de una serie de envolturas de membranas enrolladas en un tubo colector perforado central. Cada envoltura de membrana u hoja consta de dos membranas separadas por un espaciador de permeado y selladas en tres lados, dejando un lado abierto para la eliminación del permeado. Los primeros diseños usaban una sola envoltura de membrana, pero esto requiere una larga trayectoria en espiral para lograr una alta relación de área de superficie a volumen, lo que resulta en una alta caída de presión a lo largo del paso del flujo de permeado en espiral, la Figura 33 ilustra la configuración enrollada en espiral.

La mezcla de gas de alimentación fluye axialmente a lo largo del módulo a través de espaciadores de alimentación sostenidos entre hojas de membrana sucesivas. El permeado pasa a través de las membranas y luego fluye en espiral a través del espacio mantenido abierto por el espaciador de permeado, saliendo por el borde abierto de la hoja de la membrana hacia el tubo colector central (Rackley, 2010).

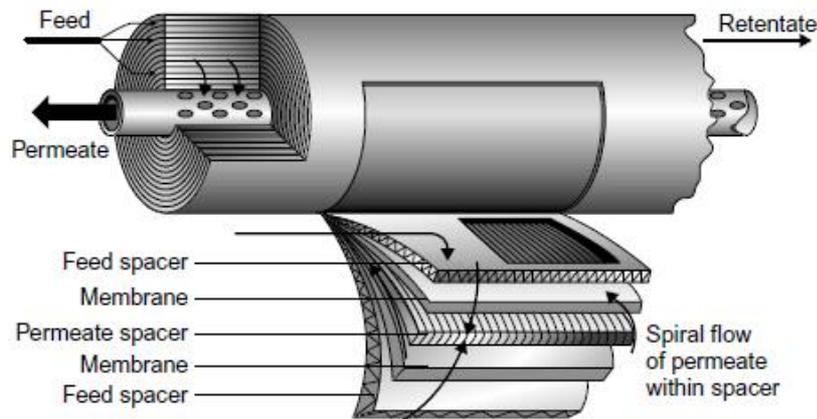


Figura 33. Módulo de membrana en espiral (Rackley, 2010).

En cuanto a la geometría tubular se puede dividir en tres grupos (Figura 34): fibras huecas (diámetro de fibra $< 0,5$ mm), capilares (diámetro de fibra entre 0,5 y 10 mm) y tubulares (diámetro de fibra > 10 mm). La geometría tubular consiste en uno o varios tubos porosos cubiertos por una membrana densa y selectiva con un soporte metálico o plástico capaz de resistir altas presiones, es una geometría que resulta cómoda para operar. El efecto de sufrir una elevada presión tiene como consecuencias: un sellado difícil, ya que no todos los materiales pueden soportar condiciones extremas, que la cerámica actúe a compresión por las tensiones generadas por el gradiente de presión y la posible deformación del soporte si este no es capaz de aguantar temperaturas y presiones altas.

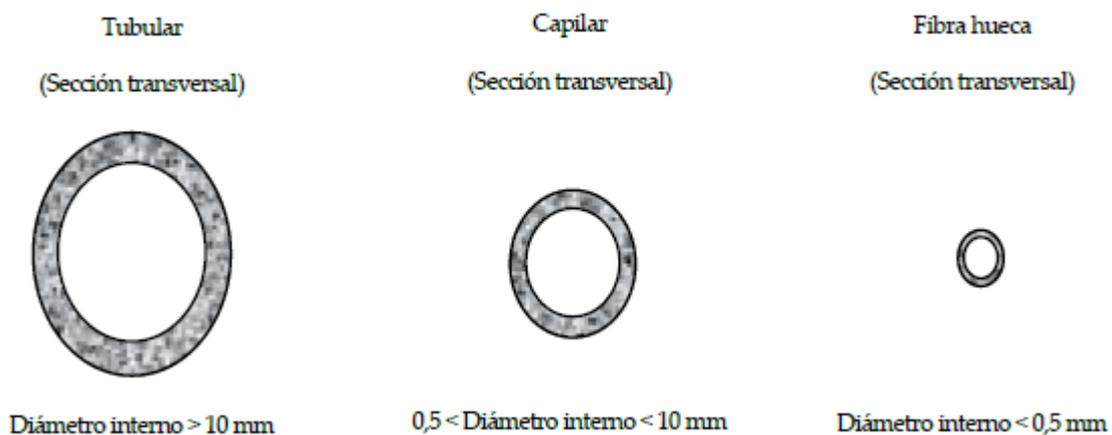


Figura 34. Distintas configuraciones tubulares (Estévez, 2018).

Si se comparan las distintas configuraciones de membranas, desde el punto de vista económico de inversión y operacional, las de espiral y, principalmente las capilares y de fibra hueca resultan las más económicas. En cuanto a la tendencia al ensuciamiento las que mejor resultados muestran son las planas y tubulares. Otro aspecto importante a comparar es la densidad de empaquetamiento (m^2/m^3), destacando en esta característica la de fibra hueca al presentar una superficie grande en un pequeño volumen ($>30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$)(Estévez, 2018).

Las geometrías planas y tubulares son las opciones más consideradas para la fabricación de reactores de membrana de transporte de oxígeno. A escala de laboratorio, las membranas en forma de disco plano son la opción preferida principalmente debido a su facilidad de fabricación y la pequeña cantidad de material que se requiere. Sin embargo, entre las geometrías tubulares, las membranas de fibra hueca presentan un gran interés por su mayor relación superficie/volumen en comparación con las geometrías planas, lo que conduce a mayores flujos de oxígeno en comparación con las membranas planas (Julio-Fayos, 2017).

La Tabla 4 enumera algunas de las características más importantes que presentan ambas geometrías, plana y tubular. Con respecto a la experimentación a escala de laboratorio, las membranas planas se pueden fabricar más fácilmente (prensado isostático) utilizando pequeñas cantidades de polvo (en el rango de 1,5-2 gramos). Por el contrario, las membranas tubulares se producen típicamente mediante métodos más complicados, como la extrusión termoplástica, la fundición por deslizamiento y la inversión de la fase de hilado, que también requieren mayores cantidades de materiales y pasos adicionales. A pesar de estos y otros inconvenientes, el uso de membranas tubulares es de gran interés en la construcción de módulos ITM orientados a aplicaciones prácticas. La razón principal son las mejores propiedades mecánicas de las arquitecturas tubulares, lo que permite el uso de una alimentación a mayor presión y, posteriormente, produce una ganancia en el rendimiento (Matthias Schulz, Ute Pippardt, Lutz Kiesel, Katrin Ritter, 2012).

Geometría	Ventajas	Desventajas
Plana	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fácil fabricación ▪ Requiere poco material ▪ Fácil de manipular ▪ No sujeto a gradientes de temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difícil sellado ▪ Bajo rendimiento
Tubular	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta relación superficie/ volumen ▪ Alto $J(O_2)$ por volumen ▪ Fácil sellado 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fabricación compleja ▪ Requiere mucho material ▪ Grandes gradientes de T a lo largo de las membranas ▪ Difícil manejo

Tabla 4. Comparación geometría plana y tubular.

Sinterización

La sinterización es un proceso que consiste en compactar a alta presión varios polvos metálicos y/o cerámicos mezclados homogéneamente y, una vez compactados, realizar un tratamiento térmico escalonado a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, obteniéndose una pieza consolidada y compacta. Dicho proceso consigue una gran cohesión de los polvos, creando enlaces fuertes entre las partículas, que acaban uniéndose en un sólo bloque con la forma de un molde determinado.

Durante la preparación de una membrana cerámica, se utilizan diversas técnicas de modelado, como la extrusión y el prensado para fabricar precursores de membrana a partir de la suspensión de partículas, slurry o pasta. Independientemente del proceso que se adopte para preparar los precursores de la membrana cerámica, la sinterización es necesaria para producir las membranas que presenten resistencia mecánica y estructura de poros.

Cuando el proceso de sinterización se realiza a alta temperatura, las superficies de contacto de las micropartículas se sinterizan parcialmente juntas. Las estructuras finales de los poros de la membrana, como el tamaño de los poros, la porosidad y la tortuosidad, se ven directamente afectadas por los parámetros de sinterización que incluyen la temperatura, la presión, el tamaño de las partículas, etc.

Generalmente para la sinterización sin soporte, al aumentar la temperatura de sinterización, el

tamaño de poro de la membrana se estrecha, por lo tanto, el tamaño de poro medio, el tamaño de poro máximo, y la porosidad disminuye (Cui, 2015). El uso de soporte, sinterizado a temperaturas superiores a la temperatura de sinterización de la capa de membrana, sirve como un sustrato rígido que permite que la capa de membrana se contraiga sólo en la dirección perpendicular a la superficie. Esta restricción afecta a la microestructura de la membrana durante el proceso de sinterización (Qiu et al., 2009). Tras esta observación, Shojai y Mäntylä demostraron que la porosidad de la membrana soportada es mayor que la membrana sin soporte a la misma temperatura de sinterización, gracias al efecto del sustrato rígido (Shojai & Mäntylä, 2001). Además, un procedimiento de sinterización repetido puede fabricar membranas multicapa después del paso de recubrimiento, como procesos de recubrimiento por inmersión, sol-gel, etc (*Ceramic Membranes for Separation and Reaction - Kang Li - Google Libros*, n.d.).

La temperatura de sinterización está ligada al elevado coste de las membranas cerámicas, por lo que es importante buscar la manera de equilibrarlo. Hay dos enfoques generales para mejorar la cinética de sinterización o reducir la temperatura de sinterización para cerámica. La primera forma es mejorar el procesamiento del polvo mediante el uso de polvos de partida finos y la eliminación de aglomerados, por ejemplo, mediante rutas coloidales. El segundo enfoque consiste en utilizar aditivos o coadyuvantes de sinterización (L. A. Xue & Chen, 1991).

2.2.4 Condiciones de operación

Al observar las ecuaciones que describen la permeación de oxígeno, es decir, las Ecuaciones 1.5 y 1.8, está claro que $J(O_2)$ depende de los parámetros relacionados con las condiciones de operación (temperatura y gradiente de presión parcial de oxígeno), material de la membrana (conductividades iónicas y electrónicas) y dimensión de la membrana (espesor). Por lo tanto, al actuar sobre estas variables es posible mejorar y optimizar el rendimiento de transporte de oxígeno de una membrana. La razón principal para obtener un alto $J(O_2)$ se debe al hecho de que, con membranas de alta permeabilidad, el área de superficie de membrana requerida en los módulos ITM será menor, lo que resultará menores costes de proceso y fabricación. Normalmente, los flujos de oxígeno de 5-10 $ml \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ son los considerados para alcanzar los objetivos tecnoeconómicos para aplicaciones prácticas (Bouwmeester, 2003).

De la observación de las Ecuaciones 1.1-1.8 se desprende que un parámetro importante que afecta directamente la permeación de oxígeno es la conductividad del material, con especial énfasis en la conductividad mixta iónica-electrónica. Por lo tanto, para mejorar la permeación de oxígeno, una

estrategia que se puede abordar es el aumento de las conductividades iónicas y electrónicas, es decir, σ_{ion} y σ_{el} , respectivamente.

Los materiales que presentan estructura de perovskita son buenos conductores electrónicos, por lo que la permeabilidad de estos materiales está limitada por la conductividad iónica, que es baja en comparación con la conductividad electrónica. Para mejorar la permeación de oxígeno de estos materiales es necesario mejorar su conductividad iónica, esto se puede hacer aumentando los huecos de oxígeno en la red cristalina. La generación de defectos o vacantes de oxígeno se puede obtener reduciendo la valencia de los cationes en la posición B, o sustituyendo los elementos en la posición A por cationes que presenten un menor estado de oxidación. Por lo tanto, dopando convenientemente una perovskita se puede obtener una conductividad más alta, lo que posteriormente da como resultado una mayor $J(O_2)$. Sin embargo, la generación de vacantes de oxígeno podría ser perjudicial para la estabilidad del material, agravando este aspecto.

Para el caso de materiales que presentan baja conductividad electrónica, como las fluoritas, la situación es la contraria. El aumento de la conductividad electrónica de las fluoritas se puede lograr agregando ciertos elementos que pueden conducir a la generación de caminos electrónicos a través de los límites de grano (Balaguer et al., 2012), proporcionando así una conductividad mixta electrónica-iónica. Sin embargo, este procedimiento no puede ser suficiente para lograr conductividades de material adecuadas para la permeación de oxígeno. Una estrategia más eficaz es la producción de materiales de dos fases.

Como $J(O_2)$ depende directamente de la temperatura, se pueden obtener mayores flujos de oxígeno operando a temperaturas más altas. Sin embargo, para aplicaciones industriales la tendencia se centra en bajar la temperatura de operación manteniendo buenos valores de $J(O_2)$ al mismo tiempo. La razón de esto es que a altas temperaturas los materiales que se requieren para los módulos de membrana y la carcasa son más caros, así como un alto consumo de energía aumentará los costes. Dependiendo de la aplicación, las temperaturas normalmente contempladas están en el rango de 700-1000 °C.

El aumento del gradiente de presión parcial entre los dos lados de la membrana es otro enfoque que se puede considerar para mejorar la permeación. Las presiones parciales promedio oscilan entre 1,5-10 bares y 4-26 bares (Estévez, 2018), para un sistema de integración de membranas three-end y four-end, respectivamente. Esto generalmente se realiza mediante las siguientes técnicas:

- Aumento de la pO_2 en el lado de la alimentación: esto se hace utilizando una corriente de alimentación presurizada. Normalmente, se consideran presiones de 10-20 bar (Pfaff et al., 2012), dependiendo del sistema y/o aplicación.

- Disminución de pO_2 en el lado del permeado: los valores de presión parcial se pueden reducir utilizando sistemas de vacío para inducir una pO_2 muy baja, modo three-end (Figura 35 derecha) o barriendo con gases reductores, modo four-end (Figura 35 izquierda), como los hidrocarburos ligeros que también se pueden utilizar para realizar reacciones químicas de interés. La selección de uno u otro enfoque dependerá principalmente de los costes y la complejidad del sistema (Garcia-Fayos et al., 2020).

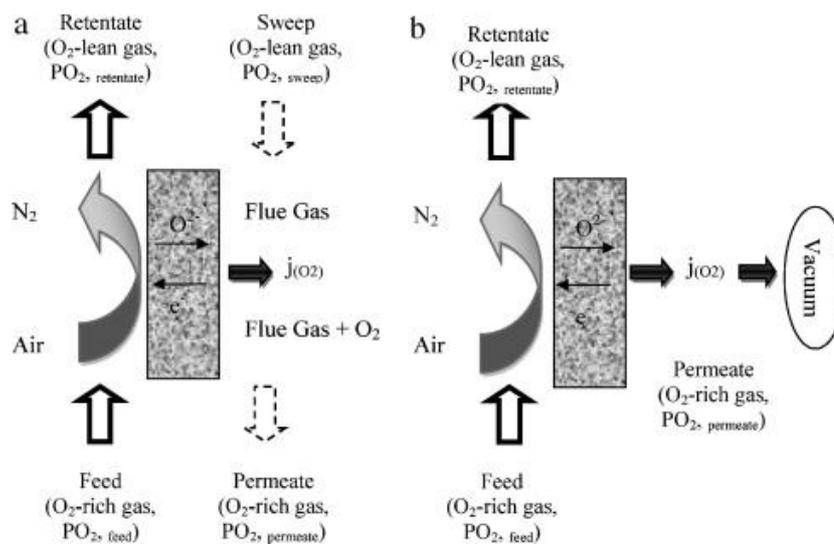


Figura 35. Esquema de separación de oxígeno a través de un ITM con gas de arrastre (four-end) y mediante vacío (three-end) (Stadler et al., 2011).

La opción más obvia para aumentar los flujos de oxígeno es la reducción del espesor de la membrana. De acuerdo con la ecuación de Wagner (Ec. 1.5), es posible aumentar $J(O_2)$ en un factor de 10 si el espesor se reduce de 1 mm a 100 μm . Sin embargo, las membranas en el rango micrométrico se vuelven considerablemente frágiles por lo que es necesario el uso de soportes porosos para asegurar una robustez mecánica del conjunto de la membrana. Los principales requisitos para los soportes porosos son:

- Coeficiente de expansión térmica (TEC) similar al material de la capa de membrana.
- Compatibilidad química con el material de la membrana en condiciones de operación y fabricación.
- Estabilidad mecánica y química en las condiciones de funcionamiento.
- Establecimiento de una vía de difusión de moléculas de O_2 hacia/desde la superficie de la membrana, de forma que no se agreguen más resistencias que limiten la permeación de

oxígeno.

Para evitar incompatibilidades químicas y mecánicas, se consideran principalmente soportes compuestos por los mismos materiales que la membrana. Sin embargo, el alto coste del material puede ser un gran inconveniente para una aplicación práctica. Por lo tanto, los sustratos porosos hechos de materiales más baratos también se están considerando para ITM, por ejemplo MgO (Lipińska-Chwałek et al., 2014), alúmina (Zhu et al., 2015), YSZ (Fang et al., 2014) y aleaciones metálicas (Xing et al., 2011).

La reducción del espesor de la membrana mejorará la permeación de oxígeno siempre que el valor del espesor esté por encima de L_c . En consecuencia, no tiene sentido reducir el espesor por debajo de este nivel, ya que la permeación está limitada por la cinética de la superficie y, por lo tanto, no se obtendrá ninguna ganancia de permeación con capas más delgadas.

Para el caso de las perovskitas, L_c está en el rango de 10-100 μm , mientras que para las fluoritas este valor es mucho mayor, de mm a cm (Gellings et al., 1997). Entonces, la determinación del espesor característico de la membrana es una herramienta muy útil para establecer el espesor óptimo de una membrana de oxígeno. Esta determinación puede hacerse a partir del coeficiente de difusión química D_{chem} ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) y el coeficiente de intercambio superficial k_{chem} ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). D_{chem} cuantifica la difusión de especies de oxígeno a través de la red cristalina del material (que implica conductividad electrónica e iónica), mientras que k_{chem} mide la cinética de los procesos de superficie que implican reacciones de oxidación-reducción de oxígeno.

$$L_c = \frac{D_{\text{chem}}}{k_{\text{chem}}} \quad \text{Ec 1.9}$$

D_{chem} y k_{chem} se pueden medir mediante técnicas de relajación de conductividad eléctrica (ECR) e intercambio isotrópico de pulsos (PIE), respectivamente.

Como anteriormente se ha visto, la reducción de espesor mejorará la permeación de oxígeno hasta un límite, establecido por el espesor característico del material. No se obtendrá una ganancia apreciable en $J(\text{O}_2)$ con membranas más delgadas a menos que el valor de k_{chem} aumente significativamente.

Mediante la modificación de la superficie de la membrana es posible mejorar las velocidades de reacción de la superficie, aumentando así $J(\text{O}_2)$. Las principales estrategias para proceder con la modificación de la superficie de las membranas de oxígeno son:

- Aumento del área específica de la superficie: una membrana que presente una mayor superficie también presentará un mayor número de sitios activos para las reacciones de oxígeno. Por lo tanto, más sitios disponibles para que las moléculas de O_2 se

incorporen/liberen hacia o desde la membrana mejorarán el paso de oxígeno. Algunas de las técnicas más utilizadas para aumentar la superficie son: grabado químico, basada en el ataque a la membrana mediante la exposición a una solución ácida durante un tiempo determinado (Z. Wang et al., 2009; Wei et al., 2013) y deposición de capas porosas, consiste en añadir capas porosas mediante serigrafía y posterior sinterización (Baumann et al., 2011).

- Activación catalítica superficial: existen varios elementos que presentan alta actividad hacia las reacciones de intercambio de oxígeno (adsorción, disociación, recombinación, desorción), por lo que su incorporación a la superficie de la membrana puede acelerar la cinética superficial y favorecer la permeación del oxígeno. Comúnmente, las especies activas se incluyen mediante la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana (Leo et al., 2009), como capas porosas depositadas o mediante infiltración en los esqueletos porosos (Navarrete et al., 2015). Además, la activación catalítica también se utiliza en la tecnología de reactores de membrana para mejorar los rendimientos y la selectividad de las reacciones de conversión de hidrocarburos (García-Fayos et al., 2020).

2.3 Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica

El oxígeno es un producto clave para ciertos procesos industriales, siendo el tercer producto químico de mayor volumen producido en todo el mundo con aproximadamente 100 millones de toneladas cada año. El O_2 producido es consumido principalmente por tres sectores industriales: siderurgia (40,7%), generación de energía (29,4%) e industria química (22,4%). Además, se espera que la demanda de oxígeno aumente en los próximos años debido a la implementación de procesos más limpios y eficientes que requieren oxígeno puro. Estas aplicaciones son principalmente procesos industriales de pequeña y mediana escala (con demandas de O_2 que oscilan entre 10 y 100 toneladas/día) donde se queman combustibles a base de carbono para producir calor, energía o productos de interés (Julio-Fayos, 2017).

Dentro de las aplicaciones de las ITM destaca: la separación de oxígeno del aire para la integración en ciclos de generación de energía con sistemas de captura de CO_2 y sistemas de gasificación de carbon, en especial las IGCC (gasificación integrada en un ciclo combinado).

Hay dos problemas técnicos comunes para la integración de membranas cerámicas en ambos procesos. Primero, las membranas operan de manera eficiente y entregan flujos de oxígeno relativamente altos sólo a temperaturas elevadas, normalmente entre 700 y 1000°C, por lo que la integración del calor se vuelve primordial. Además, cuanto mayor es la temperatura más costosos

son los materiales auxiliares y el equipo. En segundo lugar, la presión parcial de oxígeno en el aire atmosférico es de aproximadamente 21 kPa, que es demasiado baja para generar una fuerza impulsora significativa a través de la membrana. Por tanto, el aire debe comprimirse a presiones preferiblemente superiores a 2 MPa. El comportamiento químico y mecánico de las ITM está influenciado por la naturaleza del entorno del gas en contacto con ambos lados de la membrana. Entornos que contienen CO₂, SO₂ y especies reductoras (es decir, hidrocarburos ligeros, hidrógeno, agua, etc.) afectan el rendimiento de la membrana y la integridad del material (Julio-Fayos, 2017). Un último punto de interés es que la seguridad del proceso es una preocupación importante, particularmente cuando se maneja O₂ puro a altas temperaturas (Smart et al., 2011).

2.3.1 Aplicaciones de la tecnología de ITM para una producción de combustible sostenible

La gasificación es un método de extracción de energía que convierte materias primas de coste relativamente bajo, como carbón, gas natural o coque de petróleo. La reacción de estas materias primas con una cantidad controlada de oxígeno y/o vapor a altas temperaturas produce gas de síntesis, que consiste en monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Posteriormente, la corriente de gas de síntesis producida se quema en una planta de energía de ciclo combinado. La planta de energía de ciclo combinado utiliza una o más turbinas de gas y turbinas de vapor en serie para generar electricidad. La generación de electricidad mediante gasificación se denomina ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC).

El corazón de cualquier instalación basada en gasificación es el reactor de oxidación parcial donde se produce la reacción de la materia prima con una corriente de oxígeno a alta presión para producir el gas de síntesis. Por tanto, la técnica de gasificación se basa fundamentalmente en el uso de oxígeno puro. Las instalaciones de gasificación comercial a gran escala requieren una enorme cantidad de oxígeno, lo que genera los requisitos tecnológicos para satisfacer la gran demanda de oxígeno (Hashim et al., 2011).

Las ventajas técnicas de la gasificación de carbón para la generación de energía incluyen su alta eficiencia y bajas emisiones de SO_x, NO_x y partículas. Cabe señalar que una central eléctrica de carbón IGCC consta de dos tecnologías, la gasificación del carbón y el ciclo combinado, que conduce a un método eficiente para la generación de electricidad (Christou et al., 2008; Ordorica-Garcia et al., 2005). Típicamente, la alimentación de oxígeno para la gasificación del carbón se realiza mediante destilación criogénica, aunque también se ha estudiado el uso de transportadores de

oxígeno sólidos como métodos alternativos para producir oxígeno, lo que incluye el ciclo cerrado de CaSO_4 y los óxidos de manganeso, de níquel y de hierro (Hashim et al., 2011). No obstante, existen problemas al emplear este método en particular, como velocidades de reacción lentas, manipulación de sólidos y un gran inventario de portadores de oxígeno sólidos (A. Abad et al., 2007; Alberto Abad et al., 2007). Se cree que la introducción de un método novedoso basado en membranas cerámicas para la producción de oxígeno a partir de la separación del aire aumenta la eficiencia de la planta de energía IGCC porque estos módulos de membrana no involucran partes móviles; por lo tanto, es fácil de operar y mantener.

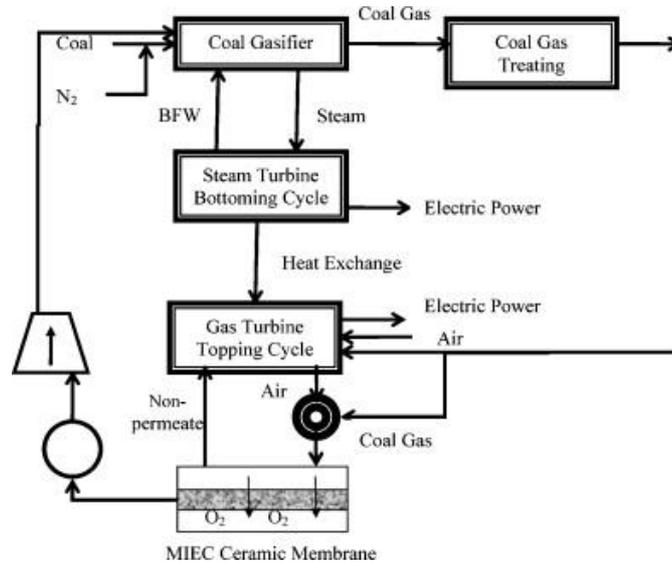


Figura 36. Integración de membranas en un proceso de IGCC (Hashim et al., 2011).

La Figura 36 ilustra la incorporación de la membrana cerámica en una planta IGCC. Cabe señalar que el gas de síntesis producido por el gasificador se utiliza como combustible en la turbina de gas y el calor generado por la combustión se utiliza para generar vapor que impulsa la turbina de vapor. Mientras tanto, la turbina que hace funcionar el generador se puede utilizar para suministrar aire comprimido a la unidad de membrana, mientras que el vapor de la turbina de vapor se puede enviar directamente a la unidad de membrana. A diferencia de la membrana que opera en una planta de oxidación, que debe ser resistente a los efectos reductores del CO_2 en el lado del permeado, la membrana utilizada en la planta de gasificación de carbón debe ser resistente al vapor; de modo que el calor del vapor no afecte las aplicaciones de la membrana (Weil et al., 2006). En pocas palabras, el uso de membranas ITM en sistemas de gasificación de carbón tiene un potencial prometedor para la producción de suministro en tonelaje de oxígeno a partir de la separación del aire si se realizan más investigaciones para superar los problemas de diseño e ingeniería relacionados con estos materiales de membrana y el sellado hermético al gas de las membranas en los módulos.

Tanto en los enfoques de precombustión como en los de oxidación, se requiere una fuente de

oxígeno. Algunos estudios que consideran una integración parcial de ITM en plantas de IGCC han arrojado conclusiones prometedoras, como una reducción del 9% de los costos (\$/kW) de la planta de IGCC, la obtención de un aumento de la potencia neta (MWe) del 15% y el aumento de la eficiencia de la planta. en un 1,2%, reduciendo al mismo tiempo en un 25% el costo (\$/TPD corta) de producción de O₂ (Julio-Fayos, 2017).

Además, la IGCC se aparta del paradigma de generación de energía convencional, ya que la planta también puede suministrar gas de síntesis para la producción de gas a líquidos (GTL) de combustibles y producción de H₂ para sistemas de celdas de combustible de energía y transporte. El gas de síntesis y/o H₂ atraen márgenes de valor agregado más altos en comparación con la electricidad, lo que puede conferir un proceso IGCC con importantes ventajas económicas sobre los sistemas convencionales de generación de energía para la captura y almacenamiento de carbono (Smart et al., 2011).

El gas de síntesis se puede refinar aún más mediante la reacción catalítica del gas de síntesis usando el proceso Fisher-Tropsch en una planta de gas a líquido (GTL) para producir combustibles líquidos para transporte, como nafta, combustible para aviones y diesel con bajo contenido de azufre. Esto brinda la oportunidad de reducir la dependencia de los combustibles derivados del petróleo y reducir las emisiones del tubo de escape. Estos procesos incluyen cinco pasos clave (Figura 37) (Reddy Keshav & Basu, 2007):

1. Separación de aire
2. Procesamiento del gas
3. Producción de gas de síntesis
4. Conversión del gas de síntesis (Síntesis de Fischer-Tropsch)
5. Hidrocraqueo y separación de productos

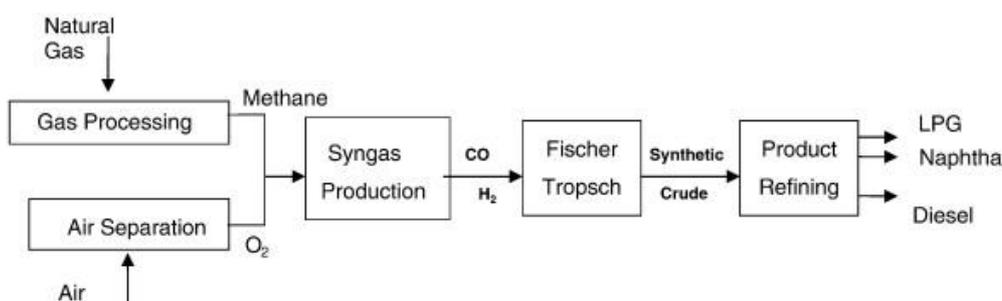


Figura 37. Principales etapas de un proceso GTL (Reddy Keshav & Basu, 2007)

Dado que se requiere oxígeno de alta pureza para este proceso, la introducción de membranas cerámicas para reemplazar el método de destilación criogénica convencional se considera una opción atractiva. Esta novedosa tecnología reduce significativamente los costes de capital y ofrece un método de alta eficiencia para producir gas de síntesis a partir del gas natural. Las membranas cerámicas son atractivas porque el oxígeno penetra desde el lado de baja presión hasta la corriente de combustible de alta presión generando una fuerza impulsora, sin necesidad de compresión mecánica (Hashim et al., 2011).

2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxicomcombustión

Se espera que la demanda mundial de energía aumente en los próximos años y a pesar de los esfuerzos y avances en la implementación de tecnologías de energía renovable, esta demanda se satisfará principalmente mediante la quema de combustibles fósiles (US EIA, 2013). Hoy en día, el uso del carbón sigue creciendo mientras que el precio está bajando debido al aumento de los yacimientos de gas natural y petróleo provenientes de la fracturación hidráulica de las rocas de esquisto (Q. Wang et al., 2014; Yanagisawa, 2013). En este escenario, con carbón más barato y una disponibilidad de gas y petróleo cada vez mayor, la generación de energía se va a generar principalmente a través de estas fuentes. Por tanto, las emisiones de residuos de CO₂ seguirán siendo un problema.

La tecnología de oxicomcombustión se presenta entonces como una solución factible para minimizar las emisiones de CO₂ y mejorar la eficiencia del proceso en la generación de energía y otras industrias (Lupion et al., 2013; Monne & Prinet, 2013). La oxicomcombustión aplicada a una central eléctrica consiste en quemar el combustible con una corriente rica en oxígeno, para obtener un gas de combustión compuesto principalmente por CO₂ y H₂O. Así, el CO₂ se puede separar, presurizar y almacenar fácilmente, evitando cualquier emisión a la atmósfera (Figura 38).

Dependiendo del combustible utilizado, se pueden generar otras especies además del CO₂ y H₂O. Este es el caso de los combustibles que contienen azufre que conducirán a la formación de SO_x. Por lo tanto, los materiales de las membranas deben ser estables en presencia de estos compuestos y no sufrir un deterioro significativo en el rendimiento. Por lo tanto, para garantizar flujos superiores a 5-10 ml*min⁻¹*cm⁻² (Bouwmeester, 2003) que hacen a las ITM económicamente factibles se requiere una selección adecuada de materiales, temperatura y presión, activación catalítica, reducción de espesor, ingeniería de módulos y procesos para proceder con la integración de ITM en aplicaciones reales.

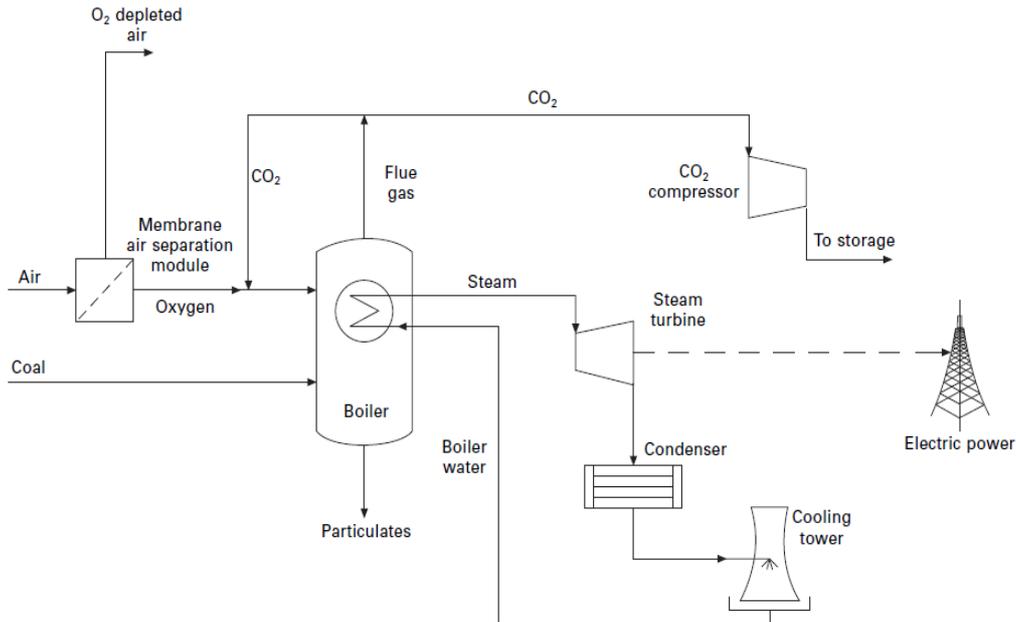


Figura 38. Proceso de oxidación con integración de membrana (Smart et al., 2011).

Las membranas para la separación de oxígeno en procesos de oxidación pueden operar de dos formas: “four-end” o “three-end” buscando la configuración que aumente la eficiencia de la membrana. En el caso del concepto de four-end, se aplica una corriente de barrido en el lado de baja presión para eliminar el componente permeador. De ese modo, se reduce la concentración del componente que permea y aumenta el potencial de activación. En el concepto de three-end, el potencial impulsor debe mantenerse mediante una mayor presión de alimentación o aplicando vacío en el lado del permeado (Stadler et al., 2011).

En el modo four-end (Figura 39) el oxígeno se obtiene a partir de aire comprimido y precalentado que entra en contacto con la cara activa de la membrana. Para reducir la pO_2 en el lado del permeado, se hace pasar una corriente de barrido formada por los gases de combustión de la caldera de oxidación por la otra cara de la membrana, en contracorriente. Para precalentar la corriente de aire presurizado, se usa un intercambiador de calor, donde el fluido que aporta calor es la corriente de rechazo de la membrana, que es conducida a una turbina de recuperación. Tras el precalentamiento, esta corriente alcanza la temperatura de operación de la membrana con un combustor externo de gas natural. Antes de ser usada como gas de arrastre del permeado, la corriente de gases de combustión de la caldera de oxidación es precalentada en un intercambiador de calor con la corriente de salida de la membrana que contiene el O_2 permeado. La temperatura máxima que puede soportar la soplante de comburente a quemadores se sitúa en unos 500-600°C, aunque por criterios de optimización energética, la temperatura de entrada de comburentes a la soplante se fija entre 300 y 400°C. Para reducir esta temperatura se usa un economizador que precalienta una corriente de agua que se incorporará al ciclo de vapor del proceso (Estévez, 2018;

Stadler et al., 2011).

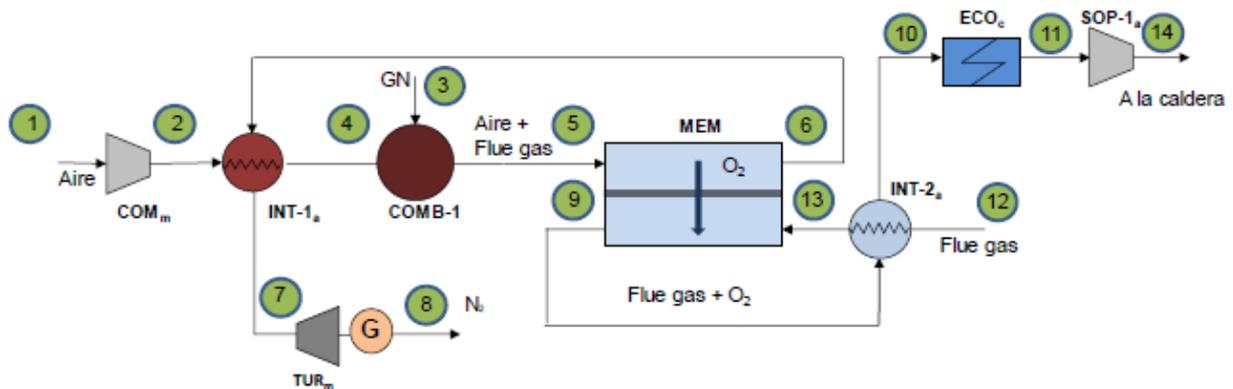


Figura 39. Diagrama de operación de una ITM en modo four-end (Estévez, 2018).

En el modo three-end (Figura 40) para reducir la pO_2 de permeado se genera vacío mediante una bomba con la que se extrae la corriente de O_2 puro generada. Para calentar el aire hasta la temperatura de operación de la membrana se sigue el mismo procedimiento que en la configuración four-end. La corriente de permeado debe estar a unos $20^\circ C$ por las limitaciones operativas de la bomba. Para alcanzar esta temperatura se utiliza un sistema compuesto por un economizador y dos intercambiadores de calor. Una vez enfriada la corriente de permeado se lleva a un mezclador junto con la corriente de recirculación de gases de combustión del proceso de oxidación (Estévez, 2018; Stadler et al., 2011).

En las dos formas de operar mostradas, la corriente de rechazo de la membrana se conduce a una turbina con el objetivo de aprovechar la energía residual.

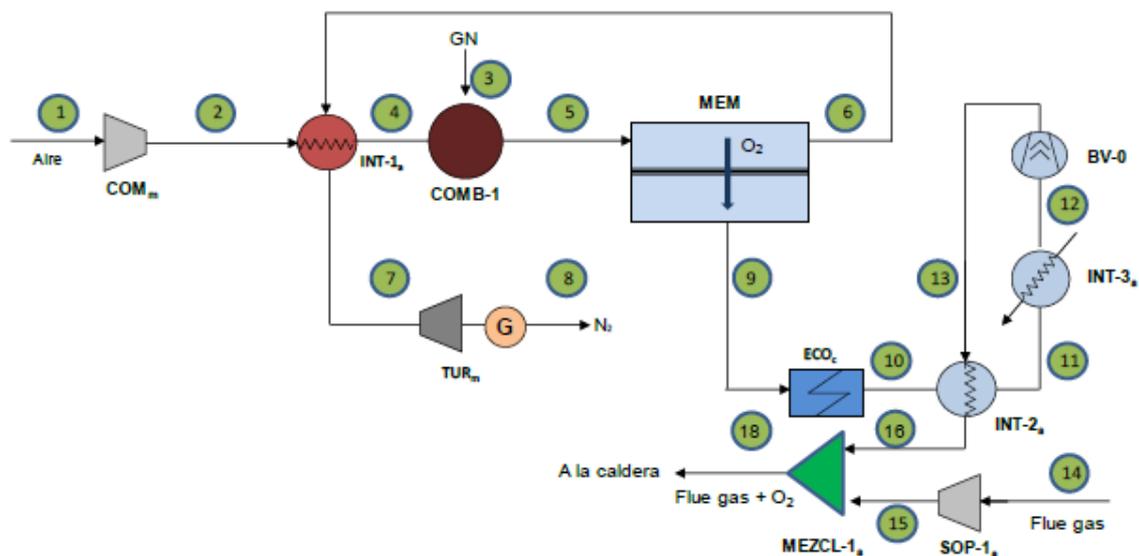


Figura 40. Diagrama de operación de una ITM en modo three-end (Estévez, 2018).

2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM

Aparte de los distintos grupos de investigación que actualmente trabajan sobre la integración de ITM en procesos de gasificación, los desarrollos más avanzados y principales son los realizados por Praxair y Air Products (Miller et al., 2014) que alcanzan un nivel de preparación tecnológica muy alto, es decir, plantas de demostración para la producción de oxígeno. Estas dos empresas han trabajado en el campo de las membranas cerámicas para la separación de O₂ durante más de 20 años, desarrollando módulos y sistemas ITM industriales para IGCC y aplicaciones relacionadas.

Praxair

Praxair se centró en el desarrollo de ITM para aplicaciones de oxidación y gas de síntesis a través de proyectos otorgados por el Departamento de Energía de EE.UU. (DE-FC26-07NT43088 y DE-FC26-01NT41147), mediante el uso de calderas y calentadores avanzados que utilizan tecnología ITM en procesos de combustión. Varias patentes estadounidenses han sido el resultado de estos desarrollos (Kobayashi & Wilson, 2002; Patent, 2010), especialmente una caldera ITM que permite la generación de vapor y el ciclo de energía con CAC (Incorvia, 2015; Litwin et al., 2016; Rosen et al., 2011) y un sistema de gas de síntesis ITM para reformado autotérmico de GN que permite la síntesis descendente y el ciclo de potencia de oxidación (Christie et al., 2006). La tecnología ITM de Praxair consiste en módulos de membrana tubular que están integrados en un diseño de ciclo de potencia avanzado como equipo de oxidación parcial y caldera ITM. Después de completar las fases I y II, que comprendieron el desarrollo de materiales, el diseño de un ciclo de energía de carbón habilitado para ITM, pruebas de un solo tubo e ingeniería básica de los módulos ITM; Praxair ha logrado en la fase III, una integración exitosa de membranas en sistemas, lo que está allanando el camino hacia la ampliación a sistemas que incluyen 1 TPD O₂ ITM (Julio-Fayos, 2017).

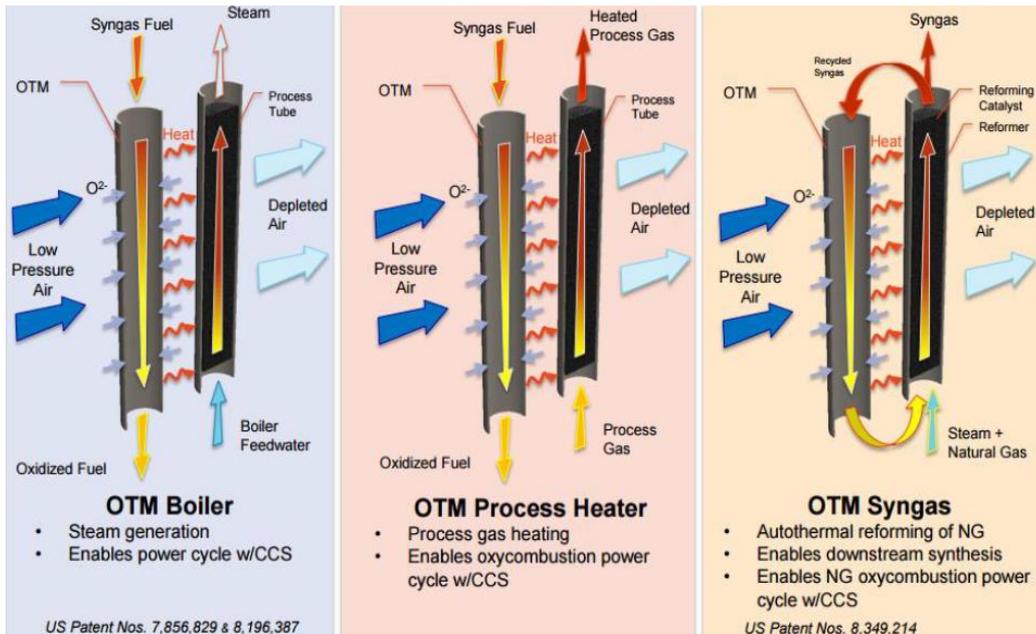


Figura 41. Proceso de altas temperaturas con transporte de oxígeno (Kelly, 2014).

Air Products

Air Products inició sus actividades de I+D sobre ITM en 1988; desde entonces, se han producido más de 90 patentes estadounidenses relacionadas con materiales, catalizadores, estructuras de membranas y módulos, ciclos de procesos, aplicaciones e integraciones. Además, Air Products y el Departamento de Energía de EE.UU. celebraron un acuerdo de cooperación (DE-FC26-98FT40343) en 1998 para desarrollar tecnología de membranas de oxígeno hasta el punto de la precomercialización (Stiegel et al., 2009). Como resultado de estas actividades, se desarrolló e instaló una prueba a escala intermedia con una capacidad de 100 TPD O_2 (correspondiente a una potencia en IGCC de 12 MW) en sus instalaciones de prueba ubicadas en Convent, Louisiana. Al mismo tiempo, también se estaba desarrollando un módulo de 2000 TPD O_2 (Figura 42). Y una vez completada, la siguiente fase comprendería la construcción de instalaciones de energía que produzcan potencias de 250 MW (IGCC) y 110 MW (oxi-combustión). Los módulos Air Products ITM presentan un diseño de oblea plana (White et al., 2014). Los desarrollos de Air Products son los más avanzados en términos de tamaño de las instalaciones, producción de oxígeno y proximidad a la comercialización.

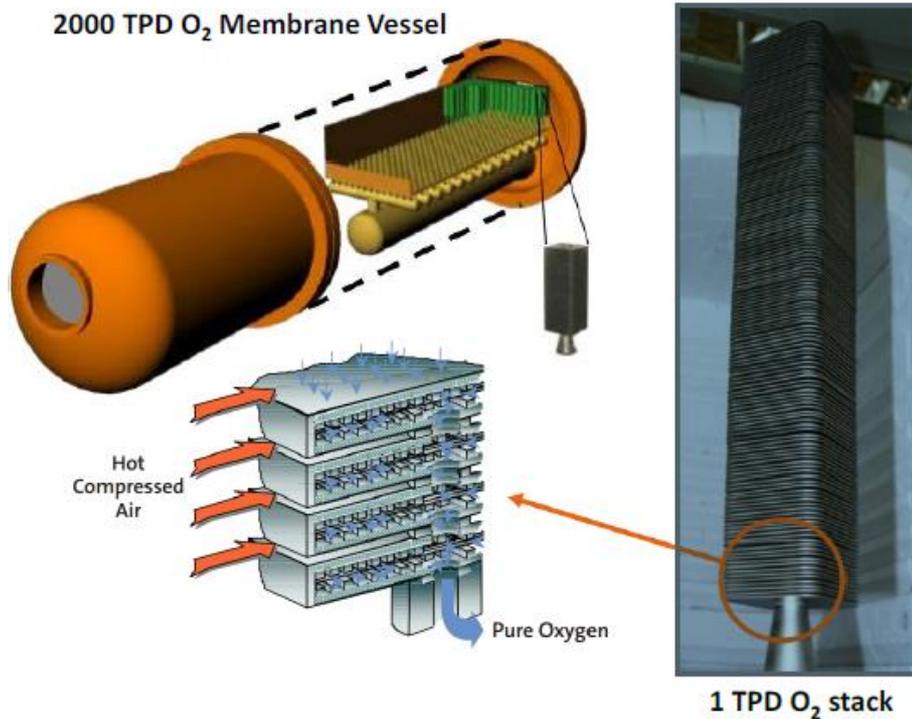


Figura 42. Desarrollo de tecnología de membranas de Air Products (Julio-Fayos, 2017).

Proyecto OXYCOAL-AC

A pesar de su menor dimensión y capacidad de producción de O_2 , los desarrollos del módulo piloto ITM llevados a cabo por RWTH-Aachen, Alemania. Estas actividades se realizaron dentro del Proyecto OXYCOAL-AC (Boccaccini et al., 2010; Kneer et al., 2010), cuyo objetivo principal fue la demostración de una prueba de concepto de cero emisiones de CO_2 para centrales eléctricas de carbón. Además del diseño del módulo ITM (Figura 43), el proyecto OXYCOAL-AC también comprendió el diseño de quemadores de combustión de oxígeno, la limpieza de gases calientes, la fabricación de membranas y la unión de los materiales cerámicos a los componentes del módulo, el dimensionamiento de turbomaquinaria para la recirculación de gases calientes y la automatización del proceso integrado de la central eléctrica.

Los módulos ITM constan de membranas con configuración tubular (15 m^2 de área de membrana con 570 tubos) y una capacidad de producción de $0,6 \text{ TPD } O_2$ para la generación de hasta 120 kW de energía eléctrica resultante de la combustión de carbón pulverizado en atmósferas CO_2/O_2 . Los tubos ITM se fabricaron con material $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) mediante prensado isostático en frío, lo que dio como resultado tubos monolíticos con una longitud de 500 mm , un espesor de pared de $0,8 \text{ mm}$ y un diámetro exterior de 15 mm (Pfaff et al., 2012). El uso de material BSCF requirió un modo de operación de tree-end para evitar el contacto con atmósferas de CO_2 . Por lo tanto, la

producción de oxígeno se realizó alimentando con aire presurizado a 20 bares, mientras se inducía un vacío de 0,3 a 0,8 bares en el lado del permeado. Además de los ingenieros de RWTH-Aachen, otras empresas participaron en el proyecto, como E.ON Energy, Linde, RWE Power, MAN, Turbo e Hitachi Power Europe (García-Fayos et al., 2020).

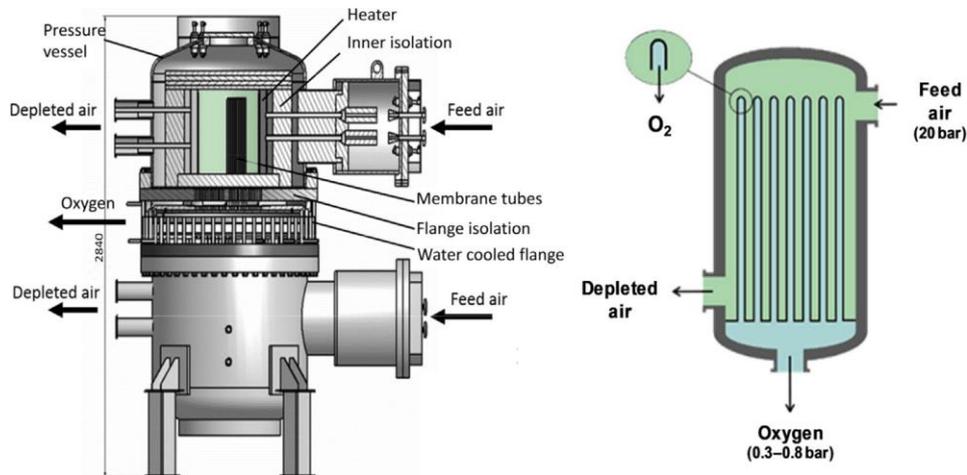


Figura 43. Esquema del módulo piloto de OXYCOAL-AC (Pfaff et al., 2012).

Instituto Fraunhofer de Tecnologías y Sistemas Cerámicos (IKTS)

Los desarrollos de ITM en el Instituto Fraunhofer de Tecnologías y Sistemas Cerámicos (IKTS), Alemania, se centran en la producción de O_2 con perovskita BSCF como material de referencia, considerando las geometrías de las membranas tubulares. En 2009 se construyó una primera unidad de producción de O_2 independiente con fines demostrativos. Consistió en 19 tubos BSCF que lograron un producción de O_2 puro de 2,7 L/min a 850 °C, trabajando durante 1700 h (Middelkoop & Michielsen, n.d.). Con el desarrollo de componentes modulares avanzados, fue posible lograr una producción de 2 kg O_2 /h (23,3 L/min), en un prototipo de módulo ITM (Figura 44). Otros desarrolladores se centraron en la fabricación de membranas asimétricas BSCF de 30 μ m de espesor dentro de proyecto HETMOC EU. Estas actividades dieron como resultado la construcción de tres módulos piloto con 25 tubos de membrana uno, con una longitud de 750 mm.

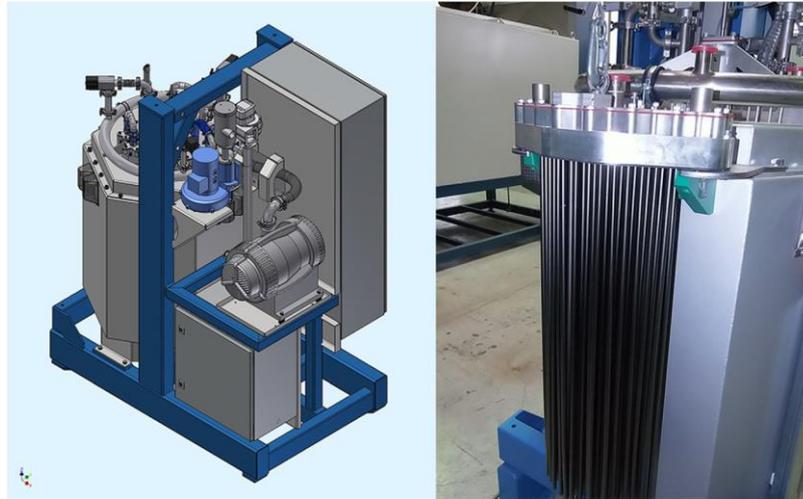


Figura 44. Diseño generador de oxígeno de IKTS (García-Fayos et al., 2020).

Proyecto AZEP (Proyecto avanzado de planta de emisiones cero)

La planta de energía de emisión cero (AZEP), Figura 45, reemplaza la cámara de combustión de una turbina de gas de ciclo de aire por un novedoso sistema de oxicombustible (MCM) que utiliza una membrana de transporte de oxígeno con combustible de gas natural. El MCM consta de una sección de precalentador de aire de turbina de gas que eleva la temperatura de 400°C a 900°C seguida de la sección ITM donde el O₂ se difunde en el O₂ del producto de combustión empobrecido y finalmente en una sección de alta temperatura donde el O₂ del aire empobrecido se calienta a 1250°C contra el gas de combustión a 1300°C antes de ingresar al expansor de la turbina de gas. Se utiliza un ventilador (soplante) para hacer circular el gas reciclado en el lado de combustión de la unidad para controlar la temperatura de combustión. Los productos netos de combustión de CO₂ y H₂O pasan a través de un intercambiador de calor de purga de aire y la sección de generación de vapor de la planta. El diseño del reactor MCM es una combinación de intercambio de calor de monolito cerámico extruido multicanal de sección cuadrada/ITM. El material utilizado es un óxido metálico mixto capaz de soportar la temperatura de 1300°C de los gases de combustión. La eficiencia proyectada con una captura de CO₂ cercana al 100% a la presión de la tubería es del 50% al 52%. Un sistema de energía de 250 MW requeriría un MCM con un volumen de 45 m³. El programa de desarrollo se centra en la ampliación, los procedimientos de fabricación y las mejoras en el rendimiento de los módulos (Allam, 2009).

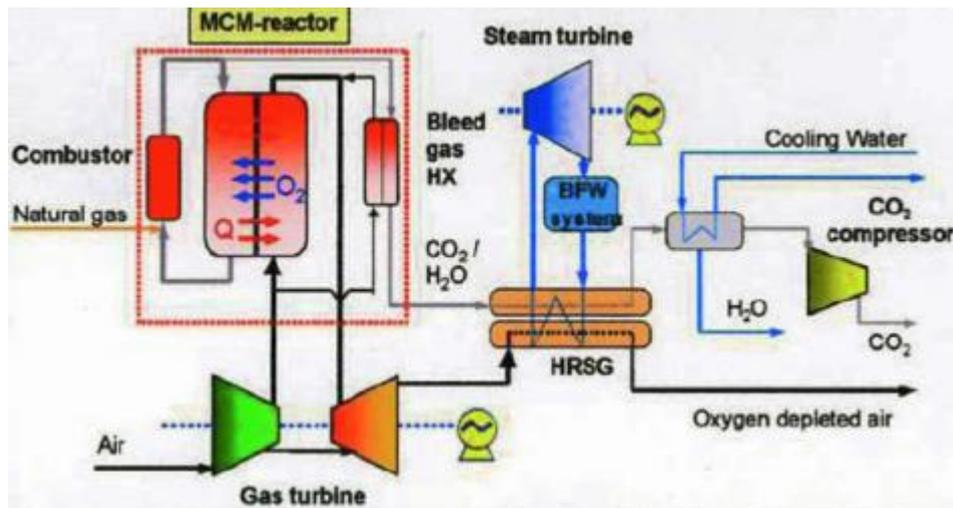


Figura 45. Planta de energía de cero emisiones AZEP (Allam, 2009).

Sistemas Linde / BOC

El proceso cerámico de recuperación automática térmica (CAR), mostrado en la Figura 46, utiliza material granulado de perovskita de óxido mixto como adsorbente de O_2 en una operación de ciclo rápido de lecho doble. El O_2 en el aire de alimentación se ioniza y se adsorbe mientras los iones metálicos se elevan a un estado mayor proporcionando electrones. El sistema se regenera pasando una mezcla de vapor y gas natural a $210^\circ C$ en contracorriente lo que da como resultado la liberación del O_2 adsorbido mientras que el gas natural se oxida a CO_2 y agua para mantener los lechos a alta temperatura de funcionamiento. La mezcla de CO_2 y O_2 se enfría, el agua se separa y el gas rico en oxígeno se usa en una caldera de carbón pulverizado de oxidación para la generación de energía.

La eficiencia neta del sistema de energía se reduce del 42,7% al 34% con la captura de CO_2 y la entrega de CO_2 purificado comprimido a la presión de la tubería. Los desarrolladores afirman una reducción del 27% en la energía y una reducción del 50% en el coste de capital en comparación con una ASU criogénica. El proceso CAR se desarrolla con el apoyo de la Unión Europea, proyecto unión ENCAP CO_2 SP5 (Acharya et al., 2007; Allam, 2009).

3 MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo engloba la metodología con la que se han realizado las distintas actividades experimentales de este trabajo de fin de grado. En el punto 3.1.1 se expone el programa experimental llevado a cabo en la instalación de laboratorio, así como el estudio de la selección de materiales, descripción de la instalación y su funcionamiento durante las pruebas llevadas a cabo. A continuación, en la sección 3.1.2 se muestran y explican las distintas técnicas de caracterización y su posterior análisis de datos que aportarán la información necesaria para la conclusión de este trabajo.

3.1. Programa experimental

En el proceso experimental se van a evaluar una serie de materiales ITM con el fin de estudiar el comportamiento termoquímico cuando son expuestas a unas condiciones atmosféricas en un laboratorio de ensayos, similares a las de un proceso de oxidación integrado a un sistema de membranas ITM en modo four-end. Se han escogido cinco materiales ITM con distintas características, fluoritas (YSZ y CGO), perovskitas (LSFC y BSFC) y uno de doble fase (70CGO/30LSFC), en los que poder comprobar cuales demuestran una mayor estabilidad y un menor deterioro a las condiciones de oxidación. La metodología de esta parte del trabajo se divide en dos fases:

- *Fase experimental*: es la primera parte del proceso, que abarca todas las tareas a realizar durante las pruebas experimentales, desde la selección de los materiales de membranas, condiciones de operación, equipos de ensayo y manejo de las instalaciones hasta un plan de pruebas que permita tratar los materiales ITM de forma que su estabilidad termoquímica pueda ser estudiada con el objetivo de conseguir un material resistente a las atmósferas de gases de oxidación.
- *Fase analítica*: en la que se llevan a cabo una serie de técnicas de caracterización para evaluar el comportamiento de las membranas ITM antes y después los ensayos realizados bajo condiciones de oxidación. Las técnicas seleccionadas son unos análisis morfológicos, gravimétricos y de composición, porque con estas técnicas se puede recoger información suficiente para observar las alteraciones fisicoquímicas que sufren las membranas al someterse a las condiciones y composición de los gases de arrastre.

3.1.1 Fase experimental

Siguiendo el estado actual de la tecnología de membranas de intercambio iónico y los avances en los procesos de oxidación, el objetivo de estos experimentos es recolectar suficientes datos como para poder elegir materiales para membranas óptimos, que muestren una importante estabilidad termoquímica, siendo firmes candidatos en la producción de oxígeno para un proceso de oxidación.

De cara a alcanzar las metas de estos ensayos experimentales, se ha trabajado en una instalación de laboratorio capaz de reproducir las condiciones de operación de un proceso de oxidación en modo four-end que ha permitido:

- Marcar unas condiciones características de trabajo para cada una de las muestras ITM, permitiendo estudiar los posibles problemas de degradación que puedan aparecer durante los ensayos experimentales.
- Particularizar el efecto de las distintas atmósferas de ensayo para la integración de los diferentes materiales ITM, encontrando el material más resistente a la degradación sufrida en el contacto con las atmósferas de gases establecidas.

Estos objetivos son valorados al concluir la fase analítica, en la que a través de las diferentes técnicas de caracterización se pueden observar diferencias en el material, con relación a la estabilidad termoquímica para, unas mismas condiciones de operación y distintas membranas ITM o una misma membrana ITM y distintas atmósferas de trabajo.

3.1.1.1 Bases de diseño

En esta sección se exponen las bases de partida impuestas para la fase experimental llevada a cabo de este trabajo de fin de grado.

Análisis y selección de Materiales ITM

Tras el estudio en la sección 2.2.3 de la naturaleza, composición y características de los materiales ITM se eligieron materiales de fluorita, perovskita y doble fase, ya que, por sus cualidades, una buena conductividad mixta iónico-electrónica para la permeación de oxígeno y la estabilidad fisicoquímica de sus estructuras cristalinas podrían ser consideradas en principio como los más eficientes para la permeación de oxígeno, permitiendo la comparación entre estas estructuras, para así comprobar cual proporciona una mayor estabilidad. En la Tabla 5 son mostradas la composición y denominación de los cinco materiales empleados en los ensayos, que han sido aportados por el Instituto Tecnológico de Química (ITQ) de Valencia y sintetizados por el método sol-gel de Pechini

descrito en el punto 2.2.3.

Código	ITM_1	ITM_2	ITM_3	ITM_4	ITM_5
Nombre muestra	LSFC	CGO	YSZ	70CGO/30LSFC	BSFC

Tabla 5. Muestras empleadas durante el procedimiento experimental.

Análisis y selección de las condiciones de operación

Para asegurar las condiciones de operación en el planteamiento experimental se han tenido en cuenta dos aspectos:

- Se ha realizado un análisis de las especies gaseosas presentes en los procesos de oxidación con carbón (la composición gaseosa seleccionada procede de una caldera de lecho fluido circulante en modo oxidación, utilizando como combustible carbón antracítico).
- Una investigación bibliográfica para evaluar y analizar las condiciones de operación consideradas en otros trabajos con el mismo enfoque que este (Tabla 6).

Referencia	Duración (h)	Gas arrastre		Referencia	Duración (h)	Gas arrastre	
		Composición (%v/v)	Caudal (ml/min)			Composición (%v/v)	Caudal (ml/min)
(Solís et al., 2020)	-	100 % CO ₂	-	(Esmeralda Portillo et al., 2020)	8	CO ₂ , SO ₂ , NO _x y H ₂ O	-
(E. Portillo et al., 2019)	8	CO ₂ , SO ₂ , NO _x y H ₂ O	-	(García-Fayos et al., 2018)	-	Mezcla CO ₂ / SO ₂ en Ar	-
(Bermudez et al., 2018)	8	CO ₂ , CO ₂ /SO ₂ y CO ₂ /SO ₂ /H ₂ O	-	(Pirou et al., 2018)	-	CO ₂ , CO ₂ /SO ₂ y CO ₂ /SO ₂ /H ₂ O	-
(Pirou et al., 2017)	-	CO ₂ , CO ₂ /SO ₂ y CO ₂ /SO ₂ /H ₂ O	-	Ramasamy, 2017	200	Mezcla CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /SO ₂ (0–100/0–2,5/0– 5/0–250ppm)	-

Tabla 6. Condiciones de operación expuestas en publicaciones sobre el estudio de ITM.

Referencia	Duración (h)	Gas arrastre		Referencia	Duración (h)	Gas arrastre	
		Composición (%v/v)	Caudal (ml/min)			Composición (%v/v)	Caudal (ml/min)
Franke, 2016	-	0-600 ppm NO	25-50	González, 2016	-	0-600 ppm NO	-
Ramanchandra, 2016	-	100 % H ₂	200	García-Fayos, 2015	24-100	Mezcla Ar/ CO ₂ (0-100/0- 100)	-
García-Fayos, 2015 a	1	Mezcla CO ₂ / 250 ppm SO ₂ Mezcla 100% Ar o CO ₂	300	Zhang,2015	130	Mezcla CO ₂ /He (0-10/100- 90)	75-150
Ramanchandra, 2016	-	100 % H ₂	200	Baumam, 2011	-	100% Ar	400
Chen, 2014	-	Mezcla CO ₂ /N ₂ (80 / 20)	100	Gaudillere, 2014	150	100 % Ar o CO ₂	300-500
Serra, 2013	-	100 % Ar	300-750	Balaguer, 2013	76	100 % Ar o CO ₂	-
He, 2013 a	-	Mezcla He/O ₂ / SO ₂ (30 / 5/ 15)	5	Nemilallah, 2013	-	Mezcla CH ₄ / CO ₂ (2,5- 90/97,5-10)	-
García-Fayos, 2012	-	100 % Ar	300-750	Jolomi, 2012	-	100 % He o Ar 100 % CO ₂	-
Kirchen, 2012	-	Mezcla CO ₂ /CH ₄	465-500/ 0-35	Tan, 2012	100	100 % CO ₂	100-200
Rutkowski, 2012	-	Mezcla CO ₂ /He (0-12/100- 88)	-	Balaguer, 2011	-	100% Ar Mezcla Ar/CH ₄	200
Baumam, 2011	-	100% Ar	400	Lobera, 2011	-	Mezcla CO ₂ /Ar Mezcla CH ₄ /Ar	100
Xing, 2011	<4	100 % CO ₂	50	(Arnold et al., 2007)	1,67	100 % CO ₂	-

Cont. Tabla 6. Condiciones de operación expuestas en publicaciones sobre el estudio de ITM.

Revisando la información de la Tabla 6 se observa que, en los últimos años, predomina el uso de CO₂ puro o mezclado con SO₂, NO_x y vapor de agua como gases de arrastre en el proceso de separación de oxígeno con membranas de intercambio iónico. Aunque la mayoría de los estudios mostrados en la Tabla 6 trabajan con helio o argón como gases de barrido o mezclando el CO₂ con argón, helio o hidrógeno.

Analizando, en paralelo, las condiciones de operación de un proceso de oxidación dentro de una caldera, se observa que los gases presentes en la composición gaseosa se puede separar en tres grupos (Al-makhadmeh et al., 2017; Jano-Ito et al., 2014; Sekine et al., 2008; Stanger et al., 2015):

- Componentes mayoritarios en concentraciones del orden de unidades porcentuales (CO₂, H₂O, O₂, N₂).
- Componentes minoritarios en concentraciones del orden de ppmv (NO_x, SO₂, SO₃, HCl, y CO).
- Elementos trazas, mostrados en la Tabla 7 con una concentración del orden de $\mu\text{g}/\text{MJ}$.

Elementos	Compañías eléctricas ($\mu\text{g}/\text{MJ}$)	Industrial /doméstico (g/t)	Elementos	Compañías eléctricas ($\mu\text{g}/\text{MJ}$)	Industrial /doméstico (g/t)
As	15-100	0.2-2.1	Pb	50-300	1-10
Cd	5-25	0.1-0.5	Sb	10-50	0.2-1.5
Cr	80-500	1.7-12	Se	7-50	0.8-2
Cu	60-200	1.4-5	Sn	10-50	0.1-1
Hg	10-35	0.5-3	Ti	10-40	0.5-1
Mn	70-450	1.5-12	V	20-300	1-10
Mo	15-150	0.4-2.5	Zn	70-500	1.5-12
Ni	90-600	2-15			

Tabla 7. Elementos trazas en gases de combustión de carbón (Vejahati et al., 2010).

Para la comprobación experimental se ha utilizado una unidad de ensayo de laboratorio situada en

los laboratorio de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de la Universidad de Sevilla (US). Este laboratorio imita la atmósfera gaseosa y condiciones de operación que sufriría una membrana de intercambio iónico en un proceso de oxidación en modo four-end con captura de CO_2 . La unidad de ensayo permite trabajar con las muestras de ITM bajo una corriente gaseosa de composición contrala, incluyendo los gases mayoritarios y algunos minoritarios. Esta planta será descrita en el punto 3.1.1.2.

3.1.1.2 Descripción de la unidad de ensayo a escala de laboratorio

El diseño de la unidad de ensayo de laboratorio ha sido realizado de manera que se pueda trabajar con versatilidad, modificando composiciones gaseosas ampliamente y la temperatura. La unidad de ensayo puede verse en la Figura 47.

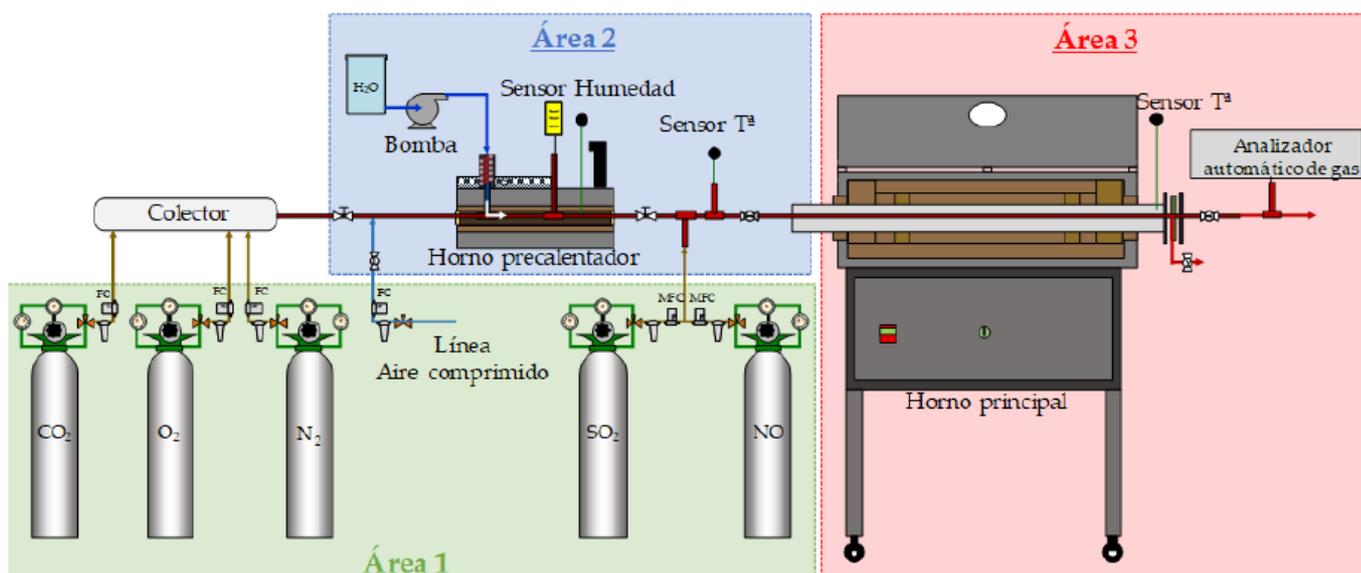


Figura 47. Unidad de ensayo a escala de laboratorio (Estévez, 2018).

La unidad de laboratorio cuenta con tres zonas claramente identificables:

- Área I: zona de preparación de gases para controlar las distintas combinaciones de gases que se utilicen durante los ensayos. Esta mezcla de gases es alimentada desde las botellas presurizadas, situados en un área segura y alejada de la unidad de ensayos. Los gases empleados para la creación de la atmósfera de trabajo durante los ensayos experimentales son los siguientes: mayoritarios (CO_2 , NO_2 y O_2) y minoritarios (SO_2 y NO) que, para un mayor control de composición, se incorporan al proceso tras el Área II; además se incluye una línea auxiliar de aire comprimido que puede ser empleada como gas de mezcla.

- Área II: aquí es donde se precalienta la corriente de gases mezclados y se inyecta la humedad. La administración del vapor de agua en la corriente de gases se realiza a través de un sistema de inyección en un horno precalentador de dos cuerpos con la temperatura regulable.
- Área III: donde se realiza la operación con membranas. Esta zona comprende un horno de ensayos donde se introducen las muestras de membranas ITM, quedando completamente expuestas a la corriente de gases y la temperatura programada para el ensayo. Este horno está compuesto por un circuito de entrada y salida de gases con unas válvulas de cierre en los extremos. Su diseño permite realizar experimentos tanto en continuo, con los gases en circulación, como en discontinuo, en forma de autoclave con atmósfera cerrada y controlada.

La unidad de ensayos está ubicada en el edificio de los laboratorios primera planta (L4 P1) de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Sevilla. Por seguridad el área de almacenamiento de gases se sitúa en el patio exterior de ese mismo edificio, en una caseta de acero galvanizado, desde el que se conectan por un serie de tuberías a la zona de mezcla y acondicionamiento.

Desde el área de almacenamiento los gases son mandados hacia el sistema de preparación de mezclado de gases, situados en el interior del laboratorio de ensayos. Cada línea procedente de la correspondiente botella se enlaza al panel de control por medio de los distintos puntos de servicios. El panel de mezclado es de acero inoxidable y está compuesto por controladores máxicos, valvulería y filtros necesarios para su funcionamiento.

A la salida del panel de control de mezclado de gases, el sistema se divide en dos líneas de gases, mayoritarios y minoritarios:

1. Línea principal: segmento donde los gases mayoritarios son llevados al colector y se mezclan. Cuando la mezcla de gases mayoritarios es preparada, se envía hacia el horno precalentador H-001, donde se lleva a cabo la inyección de vapor de agua y es sometida a un precalentamiento. El H-001 está formado por dos módulos de calentamiento independientes, cada módulo puede llegar a 300°C de temperatura.

En el sistema de inyección, el agua líquida es impulsada con una bomba peristáltica, posteriormente pasa a estado de vapor tras cruzar una tubería con resistencia blindada previa a la entrada de H-001. Este sistema está calorifugado con un aislante de coquilla de lana de vidrio en las conducciones de entrada y salida del equipo (Figura 48). La entrada de este horno tiene añadida una línea de aire comprimido que consta de una válvula de corte, un filtro de partículas y un rotámetro con el objetivo de controlar el caudal.



Figura 48. Entradas horno precalentador (H-001).

Una vez realizada la inyección de vapor de agua y el precalentamiento (Figura 49), se lleva a cabo la mezcla de gases minoritarios, formandose así la corriente gaseosa de ensayo con la composición elegida para ejecutar el ensayo en el Área III.



Figura 49. Sistema de inyección de vapor de agua.

2. Línea secundaria: donde tiene lugar el transporte de los gases minoritarios al sistema. Está conectada a la línea principal en el conducto donde se une el horno de precalentamiento con el horno de ensayos, H-002 (Figura 50). Cuenta con una resistencia blindada, aislando térmicamente la línea para eludir la formación de condensaciones en su interior.



Figura 50. Línea de inyección de gases minoritarios.

A la salida del horno de ensayo, H-002 (Figura 51), la instalación cuenta con un sistema de refrigeración por agua para evacuar los gases en condiciones de seguridad. Para la evacuación de los gases se cuenta con una purga de condensados y un orificio para la toma de muestra de gases. Cuando está refrigerada, la corriente de gases se evacúa al exterior con una campana extractora (Figura 52).



Figura 51. Horno de ensayo H-002.

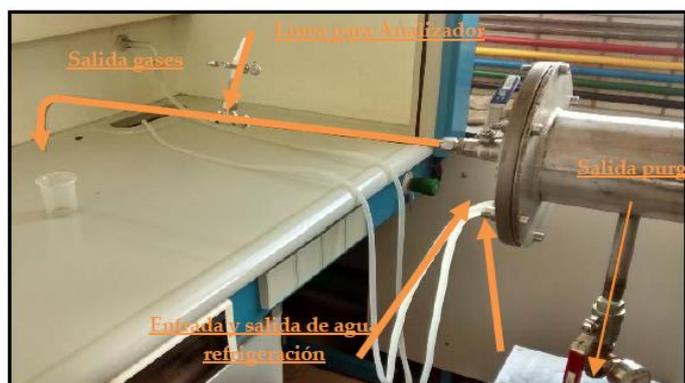


Figura 52. Salida de la unidad de ensayos.

3.1.1.3 Plan de pruebas

Para alcanzar las metas impuestas en este trabajo experimental con membranas ITM, se ha trazado un plan de pruebas que tiene en cuenta diferentes condiciones de operación. Estas condiciones de operación se han seleccionado principalmente en base a la concentración de SO₂, ya que es considerado como uno de los gases de mayor influencia en el ataque químico de las membranas, estudiando atmósferas de gases con alta, baja o ninguna concentración de SO₂. Aparte de la variación de la cantidad de SO₂ se modificará la duración de los experimentos, siendo de corta duración (1 h) y de larga duración (7 h). En total se han diseñado 5 ensayos a los que serán sometidos los materiales ITM, dependientes de la concentración de los diferentes componentes de la atmósfera de oxidación simulada. Las características de la composición de la mezcla de gases se recogen en la Tabla 8.

EXPERIMENTO	CO₂ (%)	O₂ (%)	H₂O (%)	N₂ (%)	SO₂ (ppm)	NO (ppm)	Tiempo (Duración)
1	86	3	10	1	0	3.000	Corta
2	86	3	10	1	0	3.000	Larga
3	86	3	10	1	700	3.000	Corta
4	86	3	10	1	700	3.000	Larga
5	86	3	10	1	1500	3.000	Corta

Tabla 8. Matriz de ensayo en laboratorio.

Las cinco pruebas se realizan bajo una atmósfera de gases con componentes mayoritarios y algunos minoritarios (SO₂ y NO), salvo los experimentos 1 y 2 que se corresponden a un escenario sin la presencia de SO₂. Los experimentos 3 y 4 responden a un grado de desulfuración con rendimientos reales y el experimento 5 a una atmósfera con alta concentración de SO₂. La temperatura que se ha fijado para cada uno de los ensayos es 800°C.

3.1.1.4 Procedimiento experimental

Una vez se ha explicado la unidad de ensayos de laboratorio y el plan de pruebas, posteriormente se describe el conjunto de operaciones que se realizan durante los ensayos experimentales. Para

asegurar que las condiciones de calidad y repetibilidad son adecuadas se ha desarrollado un procedimiento experimental que incluye las actuaciones de acondicionamiento previo, realización de la prueba y finalización de cada prueba.

En la fase previa a cada ensayo se realizan los siguientes pasos:

- Selección y preparación de muestras: se eligen las muestras que van a ser ensayadas y se preparan dos muestras para cada tipo de material. Una de ellas se reserva como blanco y la otra es sometida en el laboratorio a una atmósfera de gases. Se denomina blanco a una muestra con la misma composición a los materiales ensayados, pero sin ser tratada con los gases de arrastre, para poder comparar todas las familias de muestras ITM con sus respectivos blancos y poder estudiar aquellas modificaciones sufridas tras las pruebas.
- Pesada: todas las muestras son pesadas antes y después de cada ensayo. Se realizan pesadas consecutivas en una balanza de precisión hasta que la pesada sea constante con una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de 6 horas como mínimo y se calcula el promedio de las pesadas.

Las tareas a realizar durante los ensayos experimentales son:

- Preparación y colocación de muestras: primero, las muestras que se van a ensayar son registradas, luego se introducen en unos crisoles que son colocados en un portacápsulas para ser introducidos en el horno de ensayos (H-002), como se ve en la Figura 53.



Figura 53. Muestras ITM contenidas en crisoles y colocadas en un portacápsulas.

- Procedimiento de ejecución del ensayo: primero, las válvulas del Área I y II son manipuladas para dar paso a los gases. A través de un programa de control se ajustan los controladores máxicos de los componentes gaseosos que se van a utilizar. Para comenzar, se establece el valor de los controladores de los gases mayoritarios, luego el caudal de agua encargada de ajustar la humedad y, para terminar, los controladores de NO y SO₂ (si es necesario). Cuando se obtiene la composición deseada, y tras un tiempo de circulación de gases de 10 minutos

como mínimo, se cierran las válvulas de salida y entrada al horno de ensayos, para mantener las condiciones de estanqueidad hasta la terminación del experimento.

Una vez transcurrido el tiempo de operación, la unidad se deja enfriar hasta llegar a unos niveles adecuados para su manipulación. Posteriormente se abre horno y se lleva a cabo la extracción del portacápsulas, se retiran los crisoles del portacápsulas y las muestras son guardadas en una placa de Petri. El procedimiento experimental concluye con la realización de las técnicas analíticas, descritas en el punto 3.1.2, para la caracterización de las muestras ensayadas y sus blancos

3.1.2 Fase analítica

En este apartado, se hace una descripción de las técnicas analíticas usadas para conseguir información acerca del comportamiento del material ITM utilizado en la unidad de ensayos de laboratorio. Los datos conseguidos ayudan a evaluar las propiedades fisicoquímicas de los materiales desde un punto de vista morfológico, estructural y composicional. Todas las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo son descritas a continuación (características, fundamentos teóricos y equipos).

3.1.2.1 Análisis gravimétrico

Este procedimiento permite cuantificar la cantidad de peso perdido que experimentan los materiales ITM por diferencia en la pesada antes y después de cada ensayo en el laboratorio. Esta técnica se lleva a cabo hasta conseguir una pesada constante o una diferencia inferior de 0,0005 g en pesadas posteriores con intervalos de 6 h. Para realizar este procedimiento se ha utilizado una balanza analítica de precisión (Figura 54), capaz de proporcionar hasta 4 cifras decimales significativas. De acuerdo a las normas UNE 103-300-93 y UNE 118006:2003, el procedimiento gravimétrico debe desarrollarse en una sala de balanza donde las condiciones de temperatura y humedad están controladas. Para una correcta pesada cada muestra es colocada en un vidrio de reloj (Figura 55) y, posteriormente, son introducidas en un desecador 24 h antes de la pesada de cada muestra.



Figura 54. Balanza analítica de precisión.



Figura 55. Muestra material ITM sobre vidrio de reloj antes de la pesada.

3.1.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

El microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de muestras sólidas. Las señales que derivan de las interacciones entre electrones y muestras revelan información sobre la muestra, incluida la morfología externa (textura), la composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades (*Scanning Electron Microscopy (SEM)*, n.d.). La técnica SEM permite estudiar la superficie de materiales con una resolución espacial de 1 a 3 nm. Esta técnica es complementada con un EDX (Energy dispersive X-Ray), encargado de arrojar datos acerca de la composición química de las muestras estudiadas, a

través de las señales generadas por el haz de electrones.

En principio, las muestras no requieren condiciones especiales para su observación con este equipo, sólo tienen que ser conductoras y estables ante condiciones de vacío y ataque con electrones que se dan en el equipo. Si las muestras no son conductoras, es necesario recubrirlas con un conductor eléctrico (se usa oro normalmente) y operar a alto vacío. Gracias a esto, se consigue aumentar la señal de electrones secundarios, logrando una mayor calidad de la imagen. La desventaja de recubrir el material es la imposibilidad de realizar cualquier otra técnica de caracterización sobre la misma muestra. Las condiciones de trabajo están recogidas en la Tabla 9.

Para la realización de este análisis se ha usado un microscopio electrónico de barrido convencional JEOL 6460LV (Figura 56). Aquí se pretende evaluar la presencia de elementos ajenos a la composición natural de la membrana, además de analizar si ha sufrido cambios en su aspecto físico a nivel microscópico.



Figura 56. Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con muestras ITM soportadas en una placa de vidrio.

Los componentes principales de este equipo son:

- Una cámara de vacío donde se sitúa la muestra: este equipo puede trabajar a bajo y alto vacío. En cualquier caso, la muestra se coloca sobre un portamuestras metálico conectado a tierra para asegurar la descarga eléctrica de la muestra ante la incidencia de los haces de electrones.
- Haz de electrones que barre la muestra superficialmente, el haz es emitido a través de un filamento de wolframio.
- Tres detectores de señales con diferentes funciones:
 - E. Secundarios. Configuración Everhart-Thornley. Material destellante. Usado para

el análisis morfológico.

- E. Retrodispersados. Configuración Everhart-Thornley. Material semiconductor (unión P-N). Condiciones cuando se trabaja a bajo vacío, permitiendo un análisis de composición elemental.
- Microanálisis (EDS). Si(Li). Oxford Instruments INCA x-sight. Modelo:7573. Ventana: ATW2.

Modo	Alto vacío	Bajo vacío
Resolución	3 nm (a 30kV)	4 nm (a 30kV)
Voltaje aceleración	0.3 – 30 kV (paso 100 V)	
Aumentos	10X – 200.000X	
Cámara de vacío	10 ⁻⁵ Pa	10 a 270 Pa
Modos de imagen	BSE (Electrones Retrodispersados): - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) SEI (Electrones Secundarios)	BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES)
Posibilidades de movimientos	X: 0 a 125 mm // Y: 0 a 100 mm // Z: 5 a 80 mm T: -10° a 90° // R: 360°	
Requisitos de la muestra	Tamaño: 20mm x 20mm Naturaleza: conductora Naturaleza: sin restricción Masa < 1Kg	
Microanálisis	Análisis puntual Análisis área Dedo frío. Hasta -25°C	
Accesorios	Portamuestras hasta 2 muestras Portamuestras hasta 7 muestras	Portamuestras hasta 2 muestras
Software	Imagen Microanálisis	Windows 2000 Windows 2000 (INCA)

Tabla 9. Condiciones de trabajo del microscopio electrónico de barrido JEOL 6460V (Estévez, 2018).

3.1.2.3 Espectroscopía de Infrarrojos (IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es la espectroscopía que se ocupa de la región infrarroja del espectro electromagnético, es decir, luz con una longitud de onda más larga y una frecuencia más baja que la luz visible. Cubre una variedad de técnicas, principalmente basadas en espectroscopía de absorción. Como ocurre con todas las técnicas espectroscópicas, se puede utilizar para identificar y estudiar sustancias químicas. Un instrumento de laboratorio común que utiliza esta técnica es un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

La porción infrarroja del espectro electromagnético generalmente se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, llamado así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo cercano de mayor energía, aproximadamente $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (longitud de onda de $0,8\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$) puede excitar vibraciones armónicas. El infrarrojo medio, aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$) se puede utilizar para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. El infrarrojo lejano, aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$), que se encuentra adyacente a la región de microondas, tiene baja energía y puede usarse para espectroscopía rotacional. Los nombres y las clasificaciones de estas subregiones se basan en las propiedades moleculares o electromagnéticas relativas.

En cuanto a su fundamento teórico la espectroscopía infrarroja aprovecha el hecho de que las moléculas absorben frecuencias específicas que son características de su estructura. Estas absorciones son frecuencias resonantes, es decir, la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia del enlace o grupo que vibra. Las energías están determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y el acoplamiento vibrónico asociado.

En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado fundamental electrónico puede aproximarse mediante un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias de resonancia están determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado fundamental electrónico molecular. Sin embargo, las frecuencias de resonancia pueden estar en un primer enfoque relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos en cualquiera de sus extremos. Por tanto, la frecuencia de las vibraciones se puede asociar con un tipo de enlace particular.

Para que un modo vibratorio en una molécula sea "IR activo", debe estar asociado con cambios en el dipolo permanente.

Una molécula puede vibrar de muchas formas, y cada una de ellas se denomina modo vibratorio. Las moléculas lineales tienen $3N - 5$ grados de modos vibracionales, mientras que las moléculas no lineales tienen $3N - 6$ grados de modos vibracionales (también llamados grados vibracionales de libertad). Como ejemplo, el H_2O , una molécula no lineal, tendrá $3 \times 3 - 6 = 3$ grados de libertad vibratoria, o modos.

Las moléculas diatómicas simples tienen sólo un enlace y sólo una banda vibratoria. Si la molécula es simétrica, por ejemplo, N_2 , la banda no se observa en el espectro IR, sino sólo en el espectro Raman. Moléculas diatómicas asimétricas, por ejemplo, CO , absorbe en el espectro IR. Las moléculas más complejas tienen muchos enlaces y sus espectros vibracionales son correspondientemente más complejos, es decir, las moléculas grandes tienen muchos picos en sus espectros IR.

Los átomos de un grupo CH_2 , que se encuentran comúnmente en los compuestos orgánicos, pueden vibrar de seis formas diferentes: estiramiento simétrico y antisimétrico, tijera, balanceo, meneo y torsión (*Espectrometría Infrarroja*, n.d.; *Infrared Spectroscopy - Systems Chemistry*, n.d.).



Figura 57. Espectrofotómetro de infrarrojos (*Bruker - Infrared, Near Infrared and Raman Spectroscopy*, n.d.).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados del programa experimental

En esta sección se muestran los resultados recogidos en las actividades experimentales realizadas para evaluar el comportamiento termoquímico de las membranas de intercambio iónico sometidas a estudio en este TFG. La tarea experimental se ha realizado en la unidad de laboratorio, descrita en la sección 3. Esta unidad permite reproducir las condiciones de operación deseadas en una atmósfera controlada en la que se agregan los componentes mayoritarios y minoritarios de los gases de oxcombustión. Para estudiar los resultados obtenidos del plan experimental se ha llevado a cabo una serie de técnicas analíticas que posibilitan distinguir los cambios fisicoquímicos que sufren las membranas. Acorde a lo expuesto en la sección 3 estas técnicas son:

- Análisis gravimétrico, con diferencias de pesada antes y después de ser tratadas las muestras.
- Análisis composicional, llevado a cabo por espectroscopía de infrarrojos (IR).
- Análisis morfológico y composicional, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

En los subapartados mostrados a continuación, se exponen los resultados conseguidos para las membranas ITM empleadas en los ensayos bajo las condiciones seleccionadas (capítulo 3), además de la discusión de los mismos, con el objetivo de seleccionar entre las muestras tratadas, las membranas de intercambio iónico que sean más resistentes al contacto con los gases usados. Esto permitirá sugerir materiales ITM válidos para dar un salto en el desarrollo de las técnicas de oxcombustión con membranas de intercambio iónico para la producción de oxígeno, dada la idoneidad de su integración y estabilidad fisicoquímica.

4.1.1 Análisis gravimétrico

El análisis gravimétrico consiste en medir la diferencia de peso que sufren las muestras tras ser tratadas bajo las condiciones y composición de las atmósferas de trabajo. En la Tabla 10 se recogen los resultados obtenidos del análisis gravimétrico de las muestras.

Clase	Experimento	Código	Pesada inicial (g)	Pesada final (g)			Pesada final (g)	Diferencia P.inicial-P.final (g)
				1	2	3		
LSFC	1	ITM 1.1	0,5157	0,3085	0,3089	0,3089	0,3089	0,2068
LSFC	2	ITM 1.2	0,8394	0,7807	0,7807	0,7807	0,7807	0,0587
LSFC	3	ITM 1.3	1,1330	1,1317	1,1315	1,1315	1,1316	0,0014
LSFC	4	ITM 1.4	1,1919	1,1923	1,1924	1,1924	1,1924	-0,0004
LSFC	5	ITM 1.5	1,1191	1,1100	1,1098	1,1099	1,1099	0,0092
CGO	1	ITM 2.1	0,6874	0,6869	0,6869	0,687	0,6869	0,0005
CGO	2	ITM 2.2	1,4575	1,4572	1,4571	1,4571	1,4571	0,0004
CGO	3	ITM 2.3	2,0511	2,0508	2,0507	2,0509	2,0508	0,0003
CGO	4	ITM 2.4	2,0539	2,0523	2,0522	2,0526	2,0524	0,0015
CGO	5	ITM 2.5	2,024	2,0237	2,0238	2,0238	2,0238	0,0003
YSZ	1	ITM 3.1	0,1761	0,1761	0,1760	0,1759	0,1760	0,0001
YSZ	2	ITM 3.2	0,3878	0,3880	0,3877	0,3875	0,3876	0,0002
YSZ	3	ITM 3.3	2,4337	2,4332	2,4334	2,4333	2,4333	0,0004
YSZ	4	ITM 3.4	2,2745	2,2682	2,2681	2,2682	2,2682	0,0063
YSZ	5	ITM 3.5	0,7158	0,7159	0,7155	0,7157	0,7157	0,0001
70CGO/30LSFC	1	ITM 4.1	0,7124	0,8719	0,8721	0,8721	0,8721	-0,1597
70CGO/30LSFC	2	ITM 4.2	1,1483	1,1686	1,1693	1,1693	1,1693	-0,0210
70CGO/30LSFC	3	ITM 4.3	1,6785	1,6958	1,6971	1,6971	1,6971	-0,0186
70CGO/30LSFC	4	ITM 4.4	1,6217	1,6491	1,6498	1,6494	1,6496	-0,0279
70CGO/30LSFC	5	ITM 4.5	1,4376	1,6069	1,6068	1,6069	1,6069	-0,1693

Tabla 10. Resultados análisis gravimétrico.

Clase	Experimento	Código	Pesada inicial (g)	Pesada final (g)			Media Pesada final (g)	Diferencia P.inicial-P.final (g)
				1	2	3		
BSFC	1	ITM 5.1	0,8448	0,8426	0,8426	0,8426	0,8426	0,0022
BSFC	2	ITM 5.2	1,3263	1,3337	1,3336	1,3337	1,3337	-0,0073
BSFC	3	ITM 5.3	1,4503	1,4524	1,4524	1,4524	1,4524	-0,0021
BSFC	4	ITM 5.4	1,4862	1,4979	1,4977	1,4978	1,4978	-0,0116
BSFC	5	ITM 5.5	1,3841	1,3831	1,3832	1,3832	1,3832	0,0010

Cont. Tabla 10. Resultados análisis gravimétrico.

Atendiendo a los resultados mostrados en la Tabla 10, se llega a las siguientes conclusiones:

- **Muestra ITM 1 (LSFC):** hay una cierta tendencia a perder peso, aunque en el experimento 4 se vea un leve incremento. Este comportamiento se ve justificado, ya que las membranas tipo perovskita no tienen una alta estabilidad química según los resultados de Da Costa et al. Además, se ha observado que los experimentos de larga duración 2 y 4 afectan físicamente a este testigo, causando fracturas. Otro efecto fue el cambio a color verdoso de las muestras ante la presencia de SO₂, cuyo efecto se acentúa con una mayor concentración de SO₂. Además, se observa oscurecimiento en la superficie, siendo el caso más relevante el experimento 5 (Gao et al., 2014; Tan et al., 2012).
- **Muestra ITM 2 (CGO):** muestra una leve tendencia a la pérdida de peso, siendo el cambio de peso más significativo en el experimento 4 (700 ppm de SO₂ y larga duración), esto es debido a que el material de tipo fluorita presenta una gran resistencia química (sección 2.2.3) (Da Costa et al., 2013). Durante los ensayos no se observaron cambios físicos reseñables.
- **Muestra ITM 3 (YSZ):** refleja la tendencia hacia la pérdida de peso, pero prácticamente insignificante. Al igual que en la muestra ITM 2, este material es de tipo fluorita, por lo que también posee alta estabilidad química y estructural. Tampoco se observó cambio físico (Julio-Fayos, 2017).
- **Muestra ITM 4 (70CGO/30LSFC):** en este caso la tendencia es contraria a las muestras anteriores, ya que tiende a ganar peso. Esta ganancia parece aumentar con el contenido de SO₂. En cuanto a su aspecto al ser tratadas, sólo se apreció un leve oscurecimiento superficial

en los experimentos 4 y 5 (Tan et al., 2012).

- **Muestra ITM 5 (BSFC):** aquí se observa tanto pérdida como ganancia de peso, por lo tanto, no se puede sacar una conclusión clara. Relativo a su aspecto, se observa un oscurecimiento superficial, siendo el más notable aquel con mayor concentración de SO₂ (experimento 5).

Durante la exposición de las membranas ITM a las diferentes atmósferas de ensayo, se han observado una serie de cambios físicos (Tabla 11) debido a las altas temperatura y presencia de especies como el SO₂. Algunos de estos cambios son percibidos a simple vista, como oscurecimiento superficial y fracturas, mientras que otros, como las pérdidas o ganancias de peso, requieren de un análisis preciso para cuantificarlo (análisis gravimétrico).

Muestra	Oscurecimiento	Fractura	Peso
ITM 1	Importante	Si	Pérdida y ganancia
ITM 2	No	No	Pérdida
ITM 3	No	No	Pérdida
ITM 4	Leve	No	Ganancia
ITM 5	Importante	No	Pérdida y ganancia

Tabla 11. Cambios físicos observados durante los ensayos.

En lo referente a los cambios físicos, en las ITM 1 y 5 se aprecia un fuerte cambio de tonalidad oscuro al aumentar la concentración de SO₂ además de pequeñas fracturas en la ITM 1 (Gao et al., 2014; Tan et al., 2012). Durante los ensayos de la ITM 4 sólo se observó un leve oscurecimiento bajo las atmósferas de gases con mayor presencia de SO₂. Mientras que las ITM 2 y 3 no presentan cambios físicos reseñables.

Las muestras ITM 1 e ITM 5 son las que mayor modificación de aspecto han sufrido, como se muestra en las Figuras 58 y 59, además la ITM 1 sufrió una fractura durante el experimento 4.

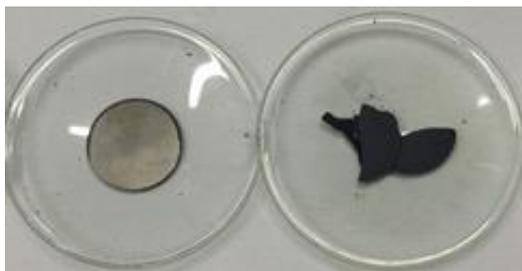


Figura 58. Cambio de tonalidad LSFC.

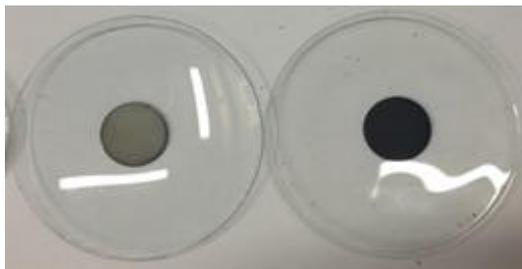


Figura 59. Cambio de tonalidad BSFC.

Haciendo una comparativa de pérdida de peso en el material, las muestras ITM 2 e ITM 3 son las que presentan una menor variación tras las realización de las pruebas, mientras que la muestra ITM 4, por el contrario, presenta ganancia de peso. La ITM 1 ha sufrido una mayor pérdida de peso comparada con las demás e incluso un aumento. En el caso de la ITM 5 todas las muestras han experimentado un aumento de peso.

En lo referente a las condiciones de operación utilizadas en los ensayos, no se ha observado una clara relación en la pérdida de peso y la concentración de SO_2 , por ejemplo, en las ITM 1 y 5 la mayor pérdida de peso es bajo una atmósfera sin SO_2 (experimento 1). Mientras que en las ITM 2 y 3 la mayor alteración es bajo una atmósfera con 700 ppm de SO_2 . En cuanto al aspecto físico de las membranas se ha observado que, bajo unas condiciones de 1500 ppm, se produce un oscurecimiento de la superficie.

En conclusión, de entre las muestras que han experimentado una pérdida de peso durante los ensayos, los materiales ITM 2 e ITM 3 han demostrado un mejor comportamiento, con una menor pérdida de peso y sin cambios físicos apreciables, al ser sometidas a las condiciones de operación de alta temperatura y un gas de arrastre.

4.1.2 Análisis composicional

Para poder identificar y estudiar las sustancias químicas presentes en las familias de materiales ITM al ser comparados con sus respectivos blancos, se ha utilizado la espectroscopía de infrarrojos (IR).

El objetivo que se persigue con esta técnica es el identificar posibles cambios de las muestras al ser sometidos a los efectos de la atmósfera de gases de arrastre. Debido a la disponibilidad del equipo de caracterización sólo han sido analizados los blancos y las muestras ITM de los experimentos 3,4 y 5 para poder comprobar las modificaciones que sufren los materiales en presencia de altas concentraciones de SO₂ (700 y 1500 ppm) y unas duraciones de 1 y 7 h.

Muestra ITM 1 (LSFC)

La Figura 60 muestra el espectro de IR del blanco y las muestras tratadas de LSFC. El análisis IR permite estudiar y comparar las vibraciones del espectro de esta perovskita antes y después de cada ensayo termoquímico dentro de un espectro de longitud de onda que va de 3500 a 400 cm⁻¹. Todas las muestras tratadas mostraron bandas a 1030 cm⁻¹ que no se observó en el blanco. Esta banda está relacionada con la formación de sulfatos, que se puede asignar a los grupos S=O. Los iones SO₄²⁻ presentan diferentes señales de absorción (estiramiento y flexión simétricos y asimétricos) en el rango de 950-1250 cm⁻¹, especialmente fuertes en el rango de 1080-1125 cm⁻¹ (Bermudez et al., 2018). En la ITM 1.5 se observa otra banda perteneciente al grupo S=O en 1235 cm⁻¹ y en 2900 cm⁻¹ aparece una banda típica de C-H (E. Portillo et al., 2019). Haciendo una comparativa en función de la concentración de SO₂, se puede observar una mayor intensidad en los picos cuanto mayor es su concentración.

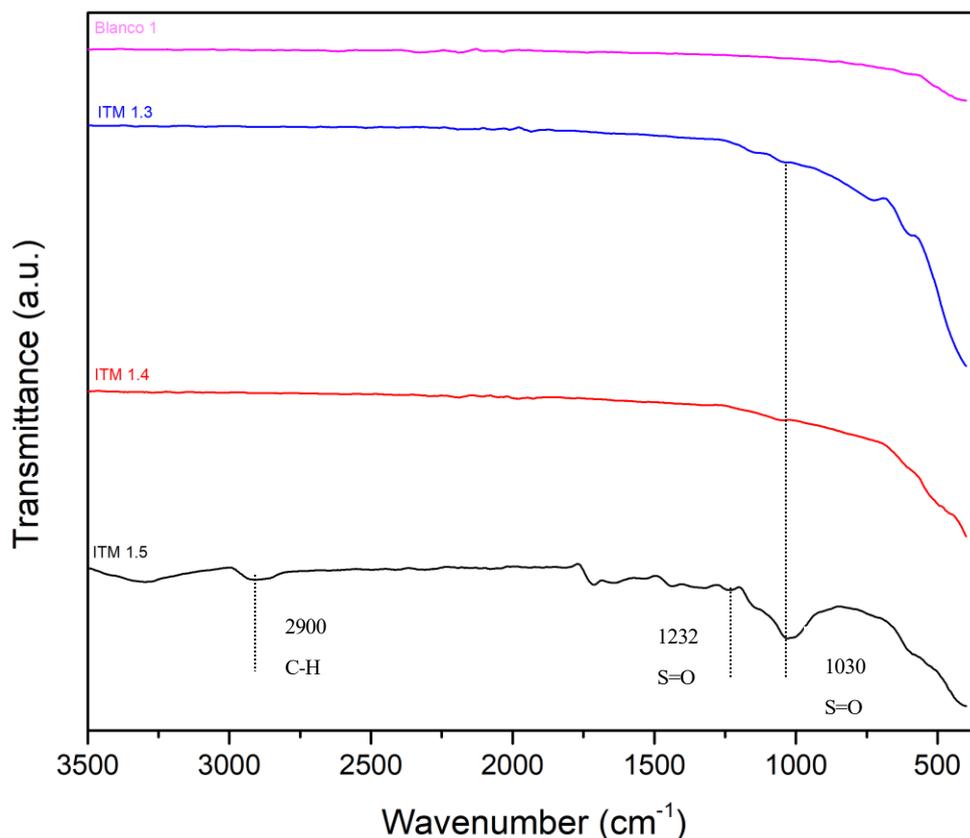


Figura 60. Espéctro IR del material LSFC sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO_2 y su blanco.

Muestra ITM 2 (CGO)

La espectroscopía de infrarrojos realizada a la familia ITM 2 y su blanco se muestra en la Figura 61. Los resultados mostrados en esta técnica desvelan que tras exponer a las membranas a unas atmósferas similares a los gases de oxidación no se observa ninguna modificación al ser comparada con su blanco. Cualquier presencia de carbonatos sería detectable por señales nítidas en el rango de $850\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ o bandas anchas en el rango de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Los sulfatos darían lugar a señales en el rango de $950\text{ a }1250\text{ cm}^{-1}$. Por consiguiente, el material ITM 2 presenta una buena estabilidad ante la presencia de los gases de arrastre.

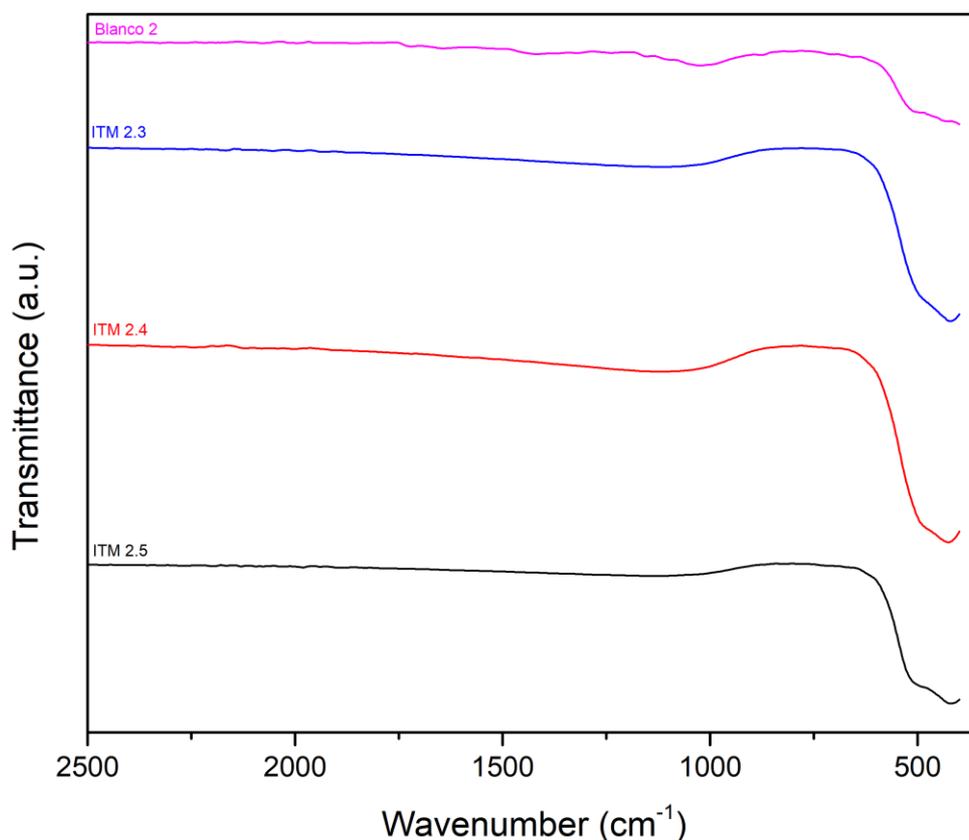


Figura 61. Espéctro IR del material CGO sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO₂ y su blanco

Muestra ITM 3 (YSZ)

El espéctro de la muestra ITM 3 es mostrado en la Figura 62, permite hacer un análisis composicional comparativo de la vibraciones de la fluorita. De las tres muestras de YSZ ensayadas solamente el blanco muestra señales características. Las bandas mostradas en el rango de 1145, 1750 y 2900 cm⁻¹ corresponden a los grupos NO, C=O y CH₂ respectivamente en el blanco (Judes & Kamaraj, 2009; Singh, 2012). De aquí se puede sacar la conclusión de que los picos normales de un blanco de YSZ desaparecen al ser tradados bajo una atmósfera de gases que simulan condiciones de oxidación.

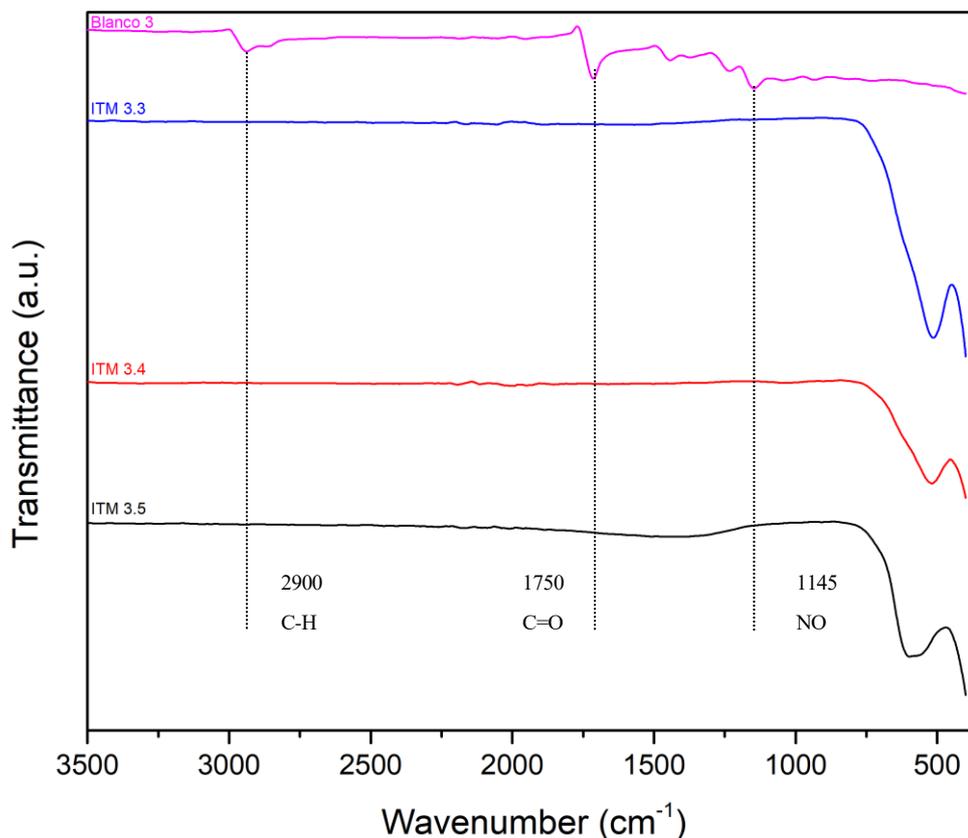


Figura 62. Espéctro IR del material YSZ sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO₂ y su blanco.

Muestra ITM 4 (70CGO/30LSFC)

El análisis composicional de la familia de muestras de doble fase 70LSFC/30CGO revela la aparición de bandas de sulfatos en 1050 cm⁻¹ y de grupos carbonatos en la banda 1440 cm⁻¹ al ser comparada con el blanco. En la Figura 63 las bandas de la familia ITM 4 tratadas son difíciles de ver a simple vista, ya que la gráfica tuvo que ser suavizada debido al ruido mostrado. Al observar la gráfica no se observan cambios significativos en las ITM 4 en cuanto a la aparición de sulfatos y carbonatos al ser sometidas a distintas atmósferas de gases lo que indica su estabilidad frente a los gases reactivos.

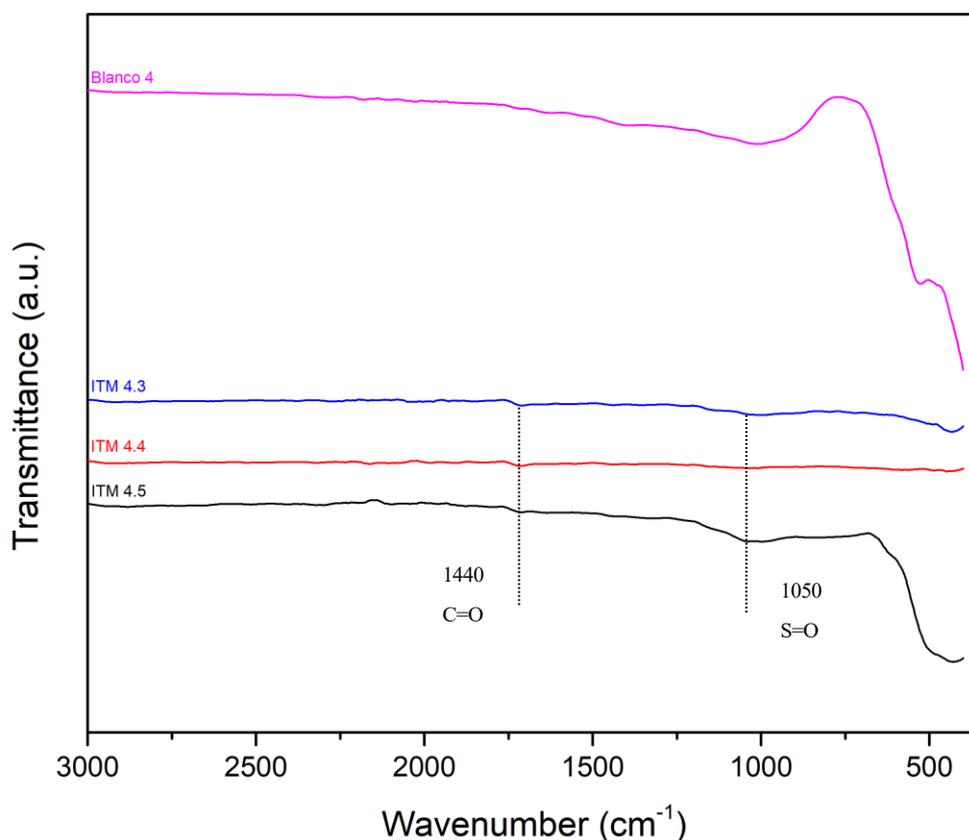


Figura 63. Espéctro IR del material 70LSFC/30CGO sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO₂ y su blanco.

Muestra ITM 5 (BSFC)

Los datos del IR mostrados en la Figura 64 permiten realizar un análisis composicional de la muestra BSFC, comparando los espéctros de las ITM ensayadas con un blanco de referencia. De esta familia de muestras se eliminó la muestra ITM 5.5 por la incoherencia mostrada en los resultados de la espectroscopía. Se han identificado picos vibratorios del grupo CO₃²⁻ en las bandas 840 cm⁻¹ para la ITM 5.3 y 5.4 y 1061 cm⁻¹ sólo para la ITM 5.4 (Zhang et al., 2016). En este caso la única variación en los ensayos ha sido el tiempo de exposición a los gases de arrastre de las membranas, siendo 1 y 7 horas para los experimentos 3 y 4 respectivamente. La exposición a la misma concentración de gases, pero durante más tiempo provoca unos picos más pronunciados.

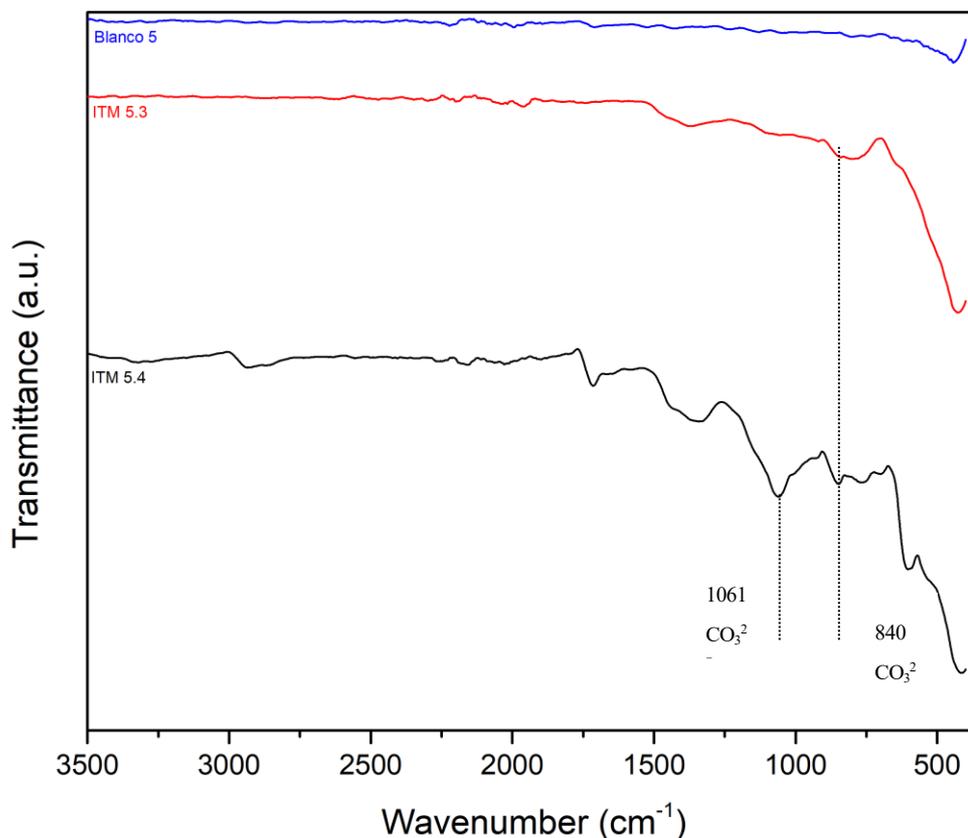


Figura 64. Espéctro IR del material BSFC sometido a un gas de arrastre con distintas concentraciones de SO₂ y su blanco.

Tras el análisis de los distintos espectros de cada familia de membrana con sus respectivos blancos se llega a la conclusión de que la membrana ITM 2, una fluorita CGO, no presenta ninguna modificación composicional, al no aparecer ningún grupo en la estructura de la membrana tratada ningún grupo, por ejemplo, de sulfatos o carbonatos. Se concluye, que la ITM 2 presenta una estabilidad fisicoquímica adecuada para ser una óptima candidata en los procesos de separación de oxígeno en atmósferas realistas de efluentes gaseosos.

4.1.3 Análisis morfológico

Por último, se lleva a cabo la caracterización morfológica de las membranas de intercambio iónico a través de la microcopia electrónica de barrido (SEM) complementado con el EDX, que permite analizar la composición de las zonas donde la muestra presenta deposiciones o incrustaciones. A pesar de que el SEM permite observar forma, tamaño y aspecto del material a nivel microscópico, la

meta perseguida en este análisis no es otra que descubrir la presencia de deposiciones superficiales o cambios morfológicos en las muestras estudiadas. Para conseguirlo, este examen visual y composicional se ha realizado sobre todas las muestras teniendo como base de comparación un blanco.

Muestra ITM 1 (LSFC)

La Tabla 11 muestra las imágenes del análisis morfológico de toda la familia del material ITM 1 utilizados durante los ensayos, incluido el blanco, que revela una morfología relativamente de grano uniforme. Después de la exposición a la atmósfera abrasiva y tras estudiar las imágenes obtenidas del SEM no se observan cambios morfológicos significativos al ser comparado cada una de las muestras con el blanco, salvo una pequeña deformación en la ITM 1.4 y alguna deposición superficial en la ITM 1.2.

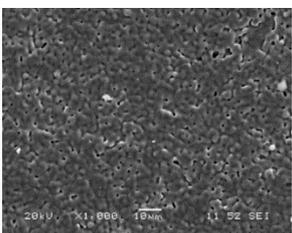
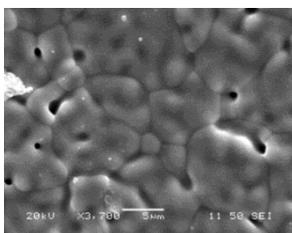
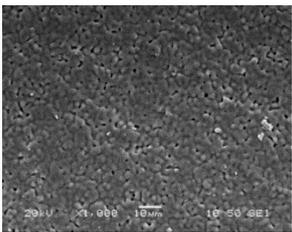
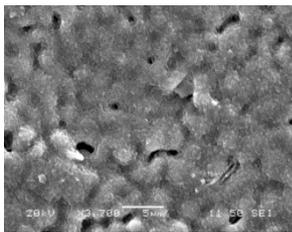
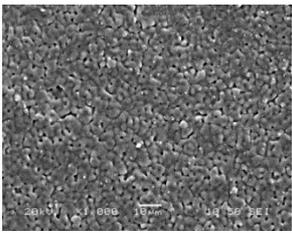
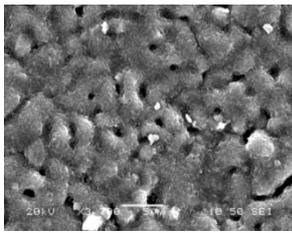
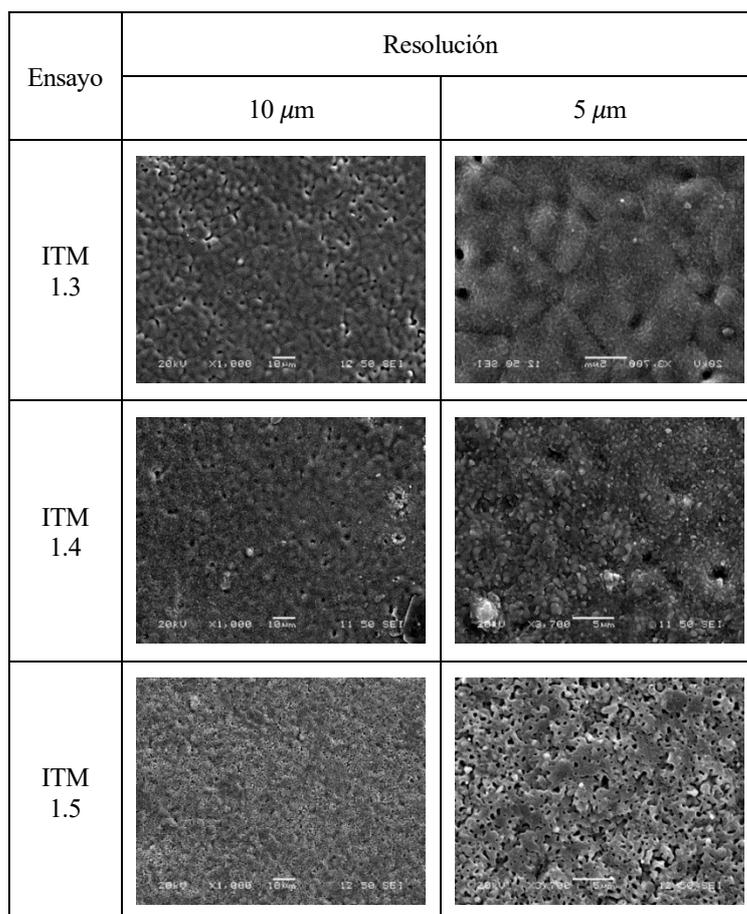
Ensayo	Resolución	
	10 μm	5 μm
Blanco		
ITM 1.1		
ITM 1.2		

Tabla 12. Análisis morfológico de ITM 1



Cont. Tabla 12. Análisis morfológico de ITM 1.

Mediante el análisis composicional EDX (Tabla 13) realizado a la muestra 1 en paralelo con el SEM, se demuestra que la ITM 1 al ser sometida a las distintas atmosferas no sufre modificaciones significativas, siendo las pequeñas deposiciones mencionadas trazas de sulfatos con un porcentaje de entre el 4% y el 18%.

	Blanco	ITM 1.1	ITM 1.2	ITM 1.3	ITM 1.4	ITM 1.5
Fe₂O₃	19,30	18,70	16,98	17,54	15,97	11,26
CoO	19,97	18,07	18,86	18,86	18,52	12,94
SrO	43,91	41,99	44,08	42,49	44,04	47,62
La₂O₃	16,82	14,23	15,66	14,56	14,37	9,27
SO₃	0	7,01	4,43	6,57	7,11	18,90
Total	100	100	100	100	100	100

Tabla 13. Análisis composicional EDX de ITM 1.

Muestra ITM 2 (CGO)

La Tabla 14 presenta las imágenes de cada una de las muestras ITM 2 sometidas a ensayos durante el plan de pruebas. Las muestras más claras tienen una morfología superficial similar al blanco (ITM

2.1 y 2.2) que permiten observar que existen ligeras deposiciones de otros materiales, pero sin modificaciones morfológicas destacables. Al igual que la ITM 1, muestra una estructura estable.

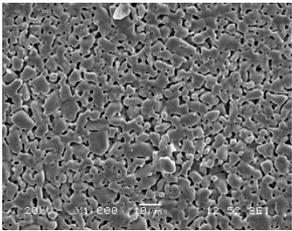
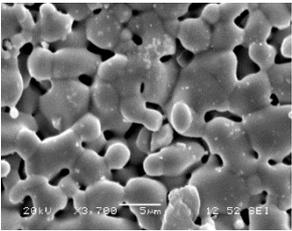
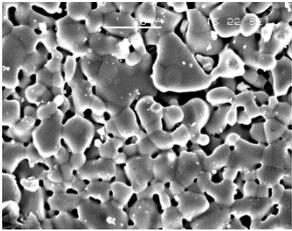
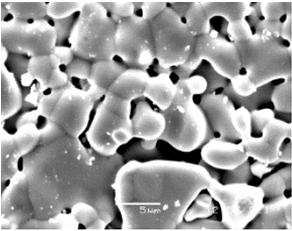
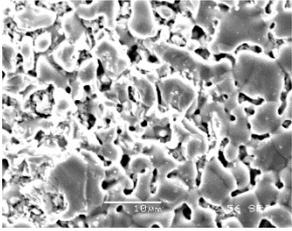
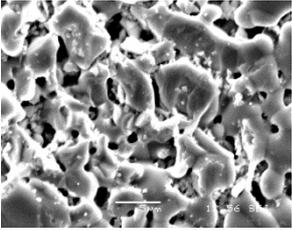
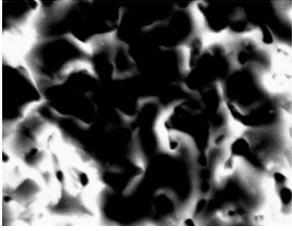
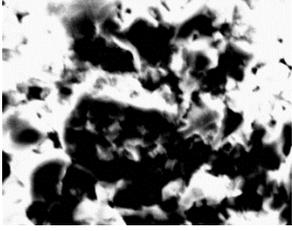
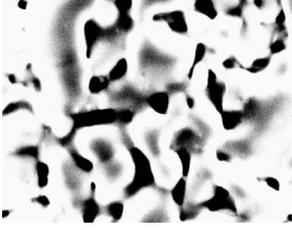
Ensayo	Resolución	
	10 μm	5 μm
Blanco		
ITM 2.1		
ITM 2.2		
ITM 2.3		X
ITM 2.4		X
ITM 2.5		X

Tabla 14. Análisis morfológico de ITM 2.

Para conocer la naturaleza de estas deposiciones, se utiliza la sonda EDX para analizar la composición. Los resultados de esta prueba, presentados en la Tabla 15, dan a conocer que en particular se ha detectado carbono en todas las muestras, con un bajo porcentaje, en torno al 5%, en comparación con el blanco, que no tiene presencia de este grupo en su estructura y algún otro desecho de Zr, Si y Al. Por problemas en el equipo de caracterización las muestras sometidas a las atmosferas de la 3 a la 5 no tuvieron el resultado esperado imposibilitando su correcto análisis.

	Blanco	ITM 2.1	ITM 2.2	ITM 2.3	ITM 2.4	ITM 2.5
Ce₂O₃	76,65	73,03	75,29	73,92	71,71	72,13
Gd₂O₃	20,97	21,63	19,63	19,13	19,34	20,11
V₂O₅	2,38	0	0	0	0	0
CO₂	0	5,34	5,08	6,95	6,73	5,45
ZrO₂	0	0	0	0	0,92	0
SiO₂	0	0	0	0	1,30	0
Al₂O₃	0	0	0	0	0	2,31
Total	100	100	100	100	100	100

Tabla 15. Análisis composicional EDX de ITM 2.

Muestra ITM 3 (YSZ)

Las imágenes del microscopio de barrido electrónico, se muestran en la Tabla 16, donde se incluyen la familia de ITM 3 y su blanco. En este análisis no se ha podido caracterizar la muestra ITM 3.3 debido a la falta de material. La superficie del blanco cuenta con una estructura densa, con una morfología de grano relativamente uniforme. Una vez tratadas las membranas, atendiendo a las imágenes se pueden ver ciertas imperfecciones a la vez que algunas deposiciones superficiales distribuidas de forma heterogenea en las membranas.

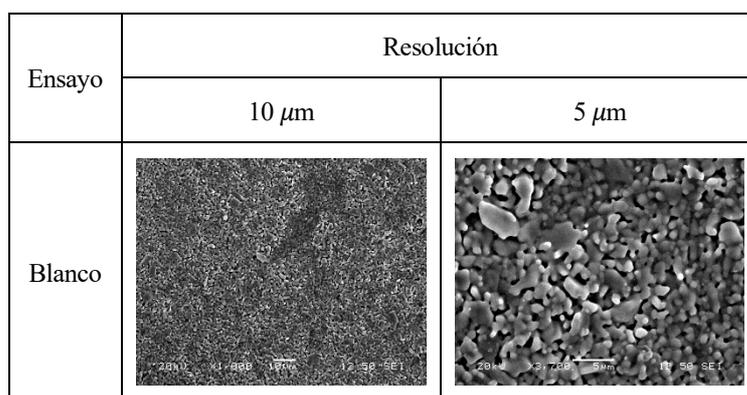
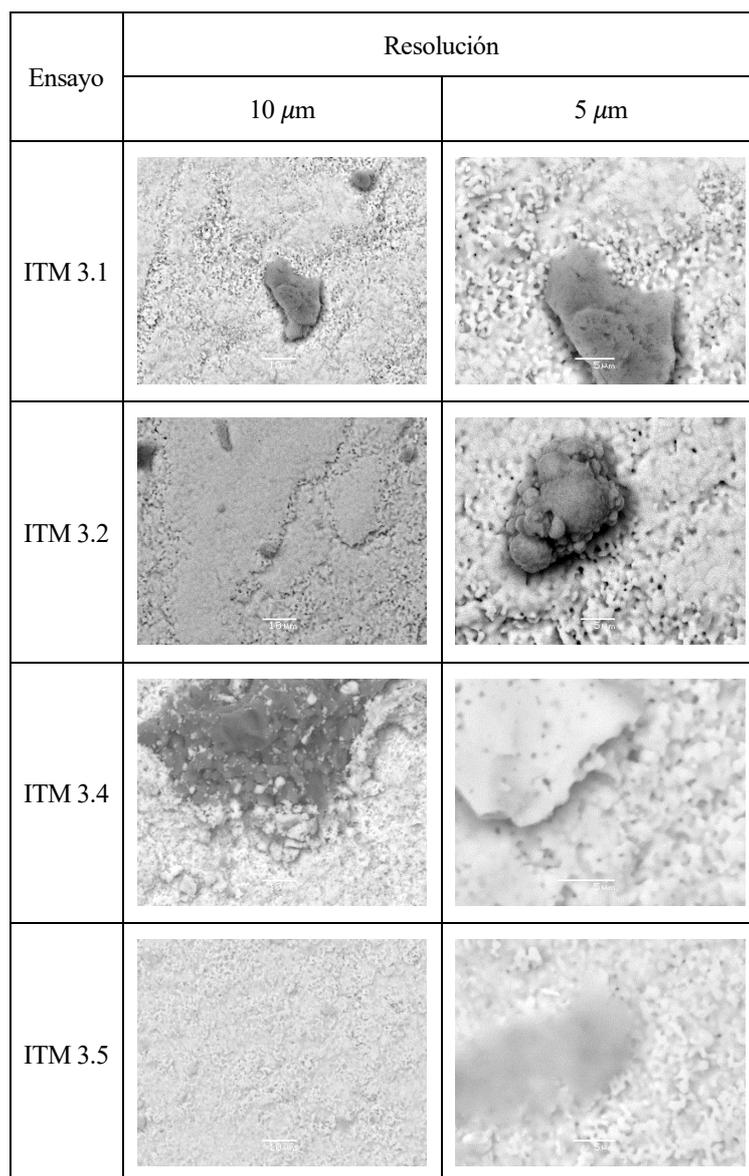


Tabla 16. Análisis morfológico de ITM 3.



Cont. Tabla 16. Análisis morfológico de ITM 3.

Para confirmar la aparición de las deposiciones en las distintas ITM 3 se usa la técnica EDX, mostrada en la Tabla 17. En este caso se trata de compues de lantano (La) y aluminio (Al).

	Blanco	ITM 3.1	ITM 3.2	ITM 3.4	ITM 3.5
ZrO₂	85,60	83,72	80,02	77,11	80,20
Y₂O₃	12,21	14,49	15,67	16,88	16,44
Hf₂O₃	2,19	1,79	4,31	3,26	3,36
La₂O₃	0	0	0	1,00	0
Al₂O₃	0	0	0	1,76	0
Total	100	100	100	100	100

Tabla 17. Análisis composicional EDX de ITM 3.

Muestra ITM 4 (70CGO/30LSFC)

A continuación, se presentan las imágenes captadas por el SEM (Tabla 18) para el análisis morfológico de la familia del material ITM 4 antes y después de los ensayos experimentales a las que fueron sometidas. Al igual que con las ITM 1 no se observan importantes cambios morfológicos, sólo la ITM 1.5 muestra algo de deformación.

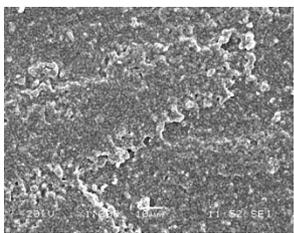
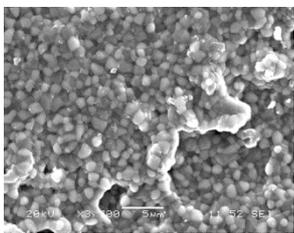
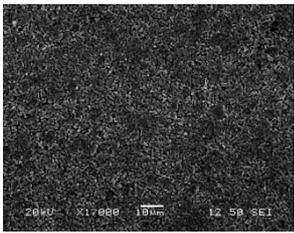
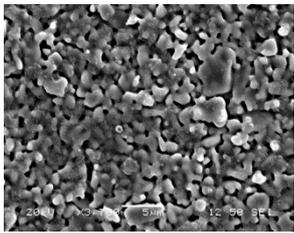
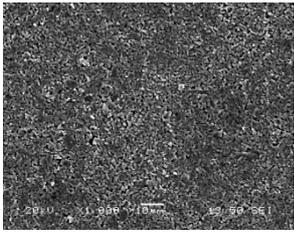
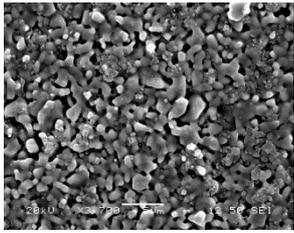
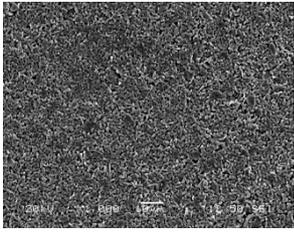
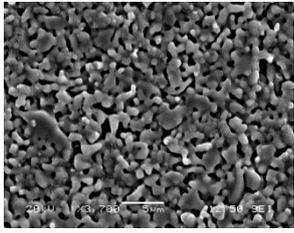
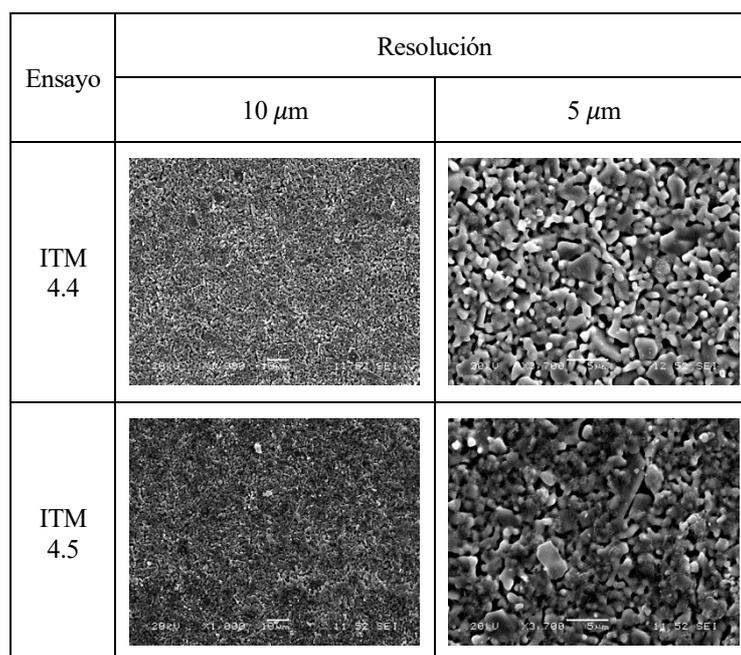
Ensayo	Resolución	
	10 μm	5 μm
Blanco		
ITM 4.1		
ITM 4.2		
ITM 4.3		

Tabla 18. Análisis morfológico ITM 4.



Cont. Tabla 18. Análisis morfológico ITM 4.

El análisis composicional de la membrana ITM es presentado en la Tabla 19, en la que se confirma que las membranas prácticamente no han sufrido modificación ni estructural ni composicional.

	Blanco	ITM 4.1	ITM 4.2	ITM 4.3	ITM 4.4	ITM 4.5
Fe₂O₃	3,87	2,01	1,91	1,65	1,80	2,70
CoO	4,05	2,73	2,75	0	0	2,43
SrO	10,12	7,97	8,26	4,45	5,55	9,31
Ce₂O₃	62,38	67,57	63,68	64,66	72,43	65,50
Gd₂O₃	19,59	19,72	19,14	15,45	16,60	19,18
GeO₂	0	0	4,27	0	3,62	0
SO₃	0	0	0	0	0	0,88
CO₂	0	0	0	13,79	0	0
Total	100	100	100	100	100	100

Tabla 19. Análisis composicional EDX de ITM 4.

Muestra ITM 5 (BSFC)

Para concluir, se analiza la familia de membranas ITM 5 (Tabla 20) mediante SEM y EDX. La calidad de imagen es baja, causado por mal funcionamiento en el equipo, aun así, puede observarse que no hay cambios morfológicos significativos en las imágenes mostradas en la Tabla 20, salvo alguna deposición de sulfatos y carbonatos que han sido confirmados por el EDX.

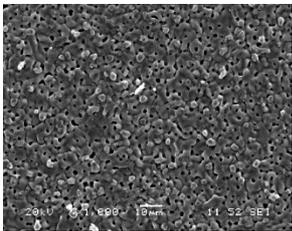
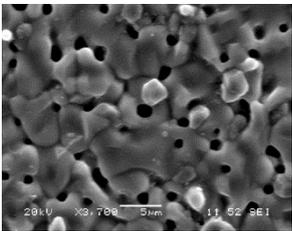
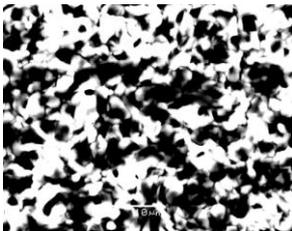
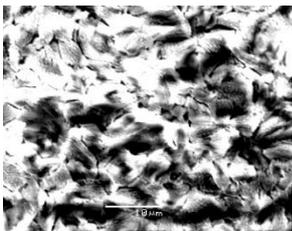
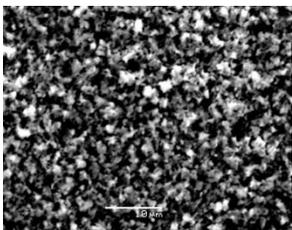
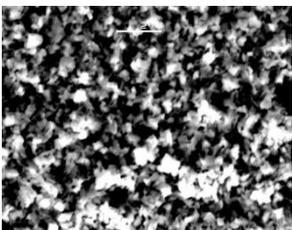
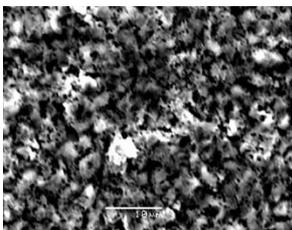
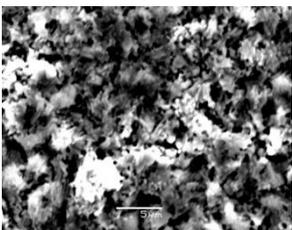
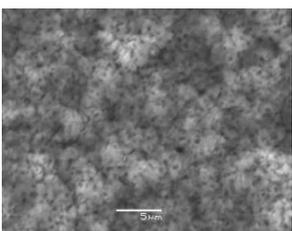
Ensayo	Resolución	
	10 μm	5 μm
Blanco		
ITM 5.1		X
ITM 5.2		
ITM 5.3		
ITM 5.4		
ITM 5.5	X	

Tabla 20. Análisis morfológico ITM 4

Con el análisis de composición de la membrana BSFC mostrado en la Tabla 21 conocer que las

deposiciones nombradas anteriormente pertenecen a carbonatos y sulfatos con unos ragos de entre el 16-37% y el 2-25% respectivamente.

	Blanco	ITM 5.1	ITM 5.2	ITM 5.3	ITM 5.4	ITM 5.5
CO ₂	0	37,43	26,37	16,62	21,34	27,97
SO ₃	0	2,42	4,99	13,59	9,68	25,59
CoO	47,47	1,11	0	7,30	11,00	1,02
SrO	21,40	26,97	31,26	23,20	26,76	22,50
BaO	23,50	32,07	37,38	37,53	29,14	22,92
Fe ₂ O ₃	7,63	0	0	1,76	2,09	0
Total	100	100	100	100	100	100

Tabla 21. Análisis composicional EDX de ITM 5.

Del estudio de las Tablas anteriores con las imágenes SEM y análisis composicional del EDX de las membranas de perovskita, de fluorita y de doble fase, se puede concluir que, al no observarse cambios estructurales importantes, todas las membranas son presentadas como opciones viables para la producción de oxígeno por su correcta estabilidad estructural.

Atendiendo a los resultados mostrados en los análisis composicional y estructural se observa, que al someter las membranas ITM a condiciones reales de oxidación, aparecen trazas de carbonatos y sulfatos que en origen no están presentes en su composición y estructura. Es importante tener en cuenta la aparición de estas sustancias, ya que afectan en gran medida a la permeación de oxígeno a través de las membranas. De cara a analizar cualitativamente la influencia de dichas especies sobre la permeabilidad de la membrana, en la Tabla 22 se muestra un estudio bibliográfico de los flujos de permeación de membranas ITM al ser expuestas a atmósferas de gases en presencia de SO₂ y CO₂.

Referencia	Material	Gas de arrastre 1	Gas de arrastre 2	T(°C)	Permeación 1 (mL/cm ² *min)	Permeación 2 (mL/cm ² *min)	% pérdida	Diseño
(Tan et al., 2012)	LSFC	He	CO ₂	1000	3,15	1,2	62	Fibra hueca
(Tan et al., 2012)	LSFC	He	CO ₂	950	2,14	0,49	77	Fibra hueca

Tabla 22. Datos permeación O₂ con distintos materiales, temperaturas y gases de arrastre.

Referencia	Material	Gas de arrastre 1	Gas de arrastre 2	T(°C)	Permeación 1 (mL/cm ² *min)	Permeación 2 (mL/cm ² *min)	% pérdida	Diseño
(Gao et al., 2014)	LSFC	Ar	Ar y SO ₂	1000	3,8	0,78	80	Fibra hueca
(Gao et al., 2014)	LSFC	Ar	Ar y SO ₂	900	1,9	0,62	67	Fibra hueca
(Engels et al., 2011)	BSFC	He	CO ₂	900	2,76	0,1	96	Tubular
(Pirou et al., 2018)	YSZ/LCCN	Aire y N ₂	Aire y CO ₂	950	1,02	0,94	8	Disco
(Pirou et al., 2018)	YSZ/LCCN	Aire y N ₂	Aire y CO ₂	900	0,8	0,75	6	Disco
(Pirou et al., 2018)	YSZ/LCCN	Aire y N ₂	Aire y CO ₂	850	0,55	0,49	11	Disco
(Pirou et al., 2018)	YSZ/LCCN	Aire y N ₂	Aire y CO ₂	800	0,37	0,312	16	Disco
(Solís et al., 2020)	BSFC	Ar	Ar/40% CO ₂	900	4,5	0,12	97	Disco
(Solís et al., 2020)	BSFC recubierta con CGO	Ar	Ar/40% CO ₂	900	3,9	1,24	68	Disco
(Arnold et al., 2007)	BSFC	Ar	CO ₂	875	1,9	0,1	95	Disco
(García-Fayos et al., 2018)	LCNF/CGO	Ar	250ppm SO ₂ /30% CO ₂ /Ar	1000	0,76	0,495	35	Disco
(García-Fayos et al., 2018)	LCNF/CGO	Ar	250ppm SO ₂ /30% CO ₂ /Ar	9000	0,3	0,17	43	Disco
(García-Fayos et al., 2018)	LCNF/CGO	Ar	250ppm SO ₂ /30% CO ₂ /Ar	850	0,17	0,085	50	Disco
(García-Fayos et al., 2018)	LCNF/CGO	Ar	250ppm SO ₂ /30% CO ₂ /Ar	800	0,079	0,02	75	Disco
(Julio-Fayos, 2017)	LSFC	Ar	CO ₂	900	2,98	1,94	35	Barra
(Julio-Fayos, 2017)	LSFC	Ar	CO ₂	850	2,5	1	60	Barra

Cont. Tabla 22. Datos permeación O₂ con distintos materiales, temperaturas y gases de arrastre.

Referencia	Material	Gas de arrastre 1	Gas de arrastre 2	T(°C)	Permeación 1 (mL/cm ² *min)	Permeación 2 (mL/cm ² *min)	% pérdida	Diseño
(Pirou et al., 2016)	10Sc1YSZ/ MnCo ₂ O ₄	Air/N ₂	Air/CO ₂	940	1,41	0,81	43	Disco
(Pirou et al., 2016)	10Sc1YSZ/ MnCo ₂ O ₄	Air/N ₂	Air/CO ₂	900	1,26	0,66	48	Disco
(Pirou et al., 2016)	10Sc1YSZ/ MnCo ₂ O ₄	Air/N ₂	Air/CO ₂	850	0,83	0,52	37	Disco
(Pirou et al., 2016)	10Sc1YSZ/ MnCo ₂ O ₄	Air/N ₂	Air/CO ₂	800	0,49	0,43	12	Disco

Cont. Tabla 22. Datos permeación O₂ con distintos materiales, temperaturas y gases de arrastre.

Los resultados mostrados en la Tabla 22 indican que la permeabilidad al oxígeno de las membranas disminuye significativamente después de la exposición al SO₂ y CO₂. Estos datos pueden variar en función de las distintas geometrías adoptadas para las membranas (disco, fibra hueca, tubular o barra), la temperatura y la distinta composición del gas de arrastre.

El efecto de envenenamiento del SO₂ sobre la permeación de oxígeno a través de las membranas puede atribuirse a la descomposición de una capa delgada de la superficie interna de la membrana, lo que conduce a una cinética de intercambio superficial deprimida, así como la adsorción de SO₂ en sitios activos de permeación de oxígeno (Gao et al., 2014).

El efecto de envenenamiento del CO₂ en la permeación de oxígeno a través de la membrana se debe principalmente a la adsorción química de CO₂ en la superficie de la membrana, con el resultado de que los lugares vacantes de oxígeno fueron ocupados por los átomos de oxígeno de CO₂. En el caso de la membrana LSCF y el CO₂ adsorbido para formar carbonatos provoca la segregación de Sr y la corrosión en la superficie de la membrana durante el proceso de permeación (Tan et al., 2012).

En resumen se produce una reacción química con los materiales de las membranas provocando cambios estructurales y la formación de fases secundarias que pueden afectar negativamente la permeación de oxígeno (García-Fayos et al., 2018).

Esto sugiere que las familias de membranas tratadas en este TFG, perovskitas, fluoritas y doble fase, que hayan presentado trazas de CO₂ y SO₂ en los resultados de las técnicas de caracterización, presentarían menor permeabilidad de oxígeno.

5 CONCLUSIONES

Último capítulo, donde las conclusiones principales son recogidas de los resultados y discusiones expuestos en el capítulo 4, fruto del trabajo de investigación sobre membranas de intercambio iónico para la producción de oxígeno en la integración de procesos de oxidación operando en modo four-end (gas de arrastre).

En el marco experimental de este Trabajo de Fin de Grado, se ha utilizado una unidad de laboratorio que permite exponer a las membranas a unas atmósferas de gases de arrastre controlada. Concretamente, para estudiar la influencia de los principales parámetros que pueden afectar al comportamiento termoquímico de las membranas como la temperatura, la humedad, la composición del gas de combustión y la duración de la exposición a estos gases. La influencia de las condiciones de operación sobre las distintas familias de materiales ITM ha sido analizada mediante técnicas de caracterización de análisis gravimétrico, espectroscopía de infrarrojos (IR) y microscopía de barrido electrónico (SEM-EDX). Por ello se ha desarrollado un plan experimental donde se han tratado cinco tipos de ITM en cinco ensayos experimentales previos a las técnicas de caracterización. Los resultados expuestos en el capítulo 4 han llevado a las siguientes conclusiones:

- Todos los materiales ITM han sufrido pérdida de peso durante los ensayos, salvo la membrana de doble fase (ITM 4) y la perovskita (BSFC) que ha sufrido tanto pérdida como ganancia de peso. Las ITM 2 e ITM 3, ambas fluoritas, han mostrado un mejor rendimiento desde el punto de vista gravimétrico, ya que han tenido una escasa pérdida de peso durante las pruebas experimentales.
- Se ha observado que en presencia de atmósferas con mayor una concentración de SO_2 se produce un oscurecimiento superficial de las membranas, salvo en las muestras ITM 2 e ITM 3.
- El análisis composicional (IR) ha revelado que los compuestos depositados sobre las membranas son principalmente grupos de sulfatos y carbonatos. Estas alteraciones son más pronunciadas cuando son expuestas a un mayor porcentaje de SO_2 y una duración más prolongada. Destacando que el material ITM 2 no ha sufrido modificaciones en su composición después de ser tratadas en comparación con su blanco.
- Respecto al análisis morfológico y composicional realizado por el SEM-EDX, no se han observado alteraciones estructurales dignas de resaltar, salvo la presencia de algunas

deposiciones superficiales por contaminación, siendo estas principalmente de azufre y carbono.

De todo lo expuesto anteriormente, se concluye que, de todos los materiales ensayados, la muestra ITM 2, una fluorita de tipo CGO ha ofrecido una mejor respuesta para su integración en los procesos de separación de oxígeno. Por ello, este material se presume interesante para una potencial aplicación real en procesos “oxy-fuel” que permita la captura eficaz de CO₂ en ambientes industriales y así luchar contra el cambio climático aportando soluciones avanzadas desde la ingeniería química.

REFERENCIAS

- Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Johansson, M. (2007). The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel*, 86(7–8), 1021–1035. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.021>
- Abad, Alberto, Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., & Celaya, J. (2007). Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 62(1–2), 533–549. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.019>
- Abanades, J. C., Authors, L., Feron, P., Rubin, E., Wilkinson, M., Authors, C., & Editors, R. (n.d.). *Capture of CO₂*.
- Acharya, D., Krishnamurthy, K. R., Leison, M., MacAdam, S., Sethi, V. K., Marie Anheden, K. J., & Yan, and J. (2007). *Development of a Novel Oxygen Supply Process and Its Integration With an Oxy-Fuel Coal-Fired Boiler*. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/910140-LMtQkF/>
- Adger, N., & Coauthors including Fischlin, A. (2007). Summary for policymakers. *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC)*, vii, 973, 7–22. https://doi.org/http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg2/en/spm.html
- Administration, U. S. E. I. (2007). Energy Information Administration. *Choice Reviews Online*, 44(07), 44-3624-44–3624. <https://doi.org/10.5860/choice.44-3624>
- Al-makhadmeh, L. A., Maier, J., Batiha, M. A., & Scheffknecht, G. (2017). Oxyfuel technology: Oil shale desulfurization behavior during staged combustion. *Fuel*, 190, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.022>
- Allam, R. J. (2009). Improved oxygen production technologies. *Energy Procedia*, 1(1), 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.062>
- Arnold, M., Wang, H., & Feldhoff, A. (2007). Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} membranes. *Journal of Membrane Science*, 293(1–2), 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.032>
- Bachu, S. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, 44(3), 277–289. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0762-9>
- Balaguer, M., Solís, C., & Serra, J. M. (2012). Structural-transport properties relationships on Ce_{1-x}Ln_xO_{2-δ} system (Ln = Gd, La, Tb, Pr, Eu, Er, Yb, Nd) and effect of cobalt addition. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(14), 7975–7982. <https://doi.org/10.1021/jp211594d>
- Baumann, S., Serra, J. M., Lobera, M. P., Escolástico, S., Schulze-Küppers, F., & Meulenberg, W. A. (2011). Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes. *Journal of Membrane Science*, 377(1–2), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.050>
- Bermudez, J. M., Garcia-Fayos, J., Reina, T. R., Reed, G., Persoon, E. S., Görtz, D., Schroeder, M., Millan, M., & Serra, J. M. (2018). Thermochemical stability of LaxSr_{1-x}CoyFe_{1-y}O_{3-Δ} and NiFe₂O₄-Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-Δ} under real conditions for its application in oxygen transport membranes for oxyfuel combustion. *Journal of Membrane Science*, 562(April), 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.012>
- Boccaccini, A., Marra, J., Dogan, F., Lin, H. T., & Watanabe, T. (2010). Ceramics for environmental and energy applications. In *Ceramics for Environmental and Energy Applications*. <https://doi.org/10.1002/9780470909874>
- Bochkov, D. M., Kharton, V. V., Kovalevsky, A. V., Viskup, A. P., & Naumovich, E. N. (1999). Oxygen

- permeability of $\text{La}_2\text{Cu}(\text{Co})\text{O}_{4+\delta}$ solid solutions. *Solid State Ionics*, 120(1), 281–288. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00019-3)
- Bouwmeester, H. J. M. (2003). Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catalysis Today*, 82(1–4), 141–150. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00222-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00222-0)
- BP. (2020). *Energy Outlook 2020 edition explores the forces shaping the global energy transition out to 2050 and the surrounding that*.
- Bruker - Infrared, Near Infrared and Raman Spectroscopy. (n.d.). Retrieved November 10, 2020, from <http://www.phoenix-sci.com/index.php/products/analytical-instrument/bruker>
- Cales, B., & Baumard, J. F. (1982). Oxygen semipermeability and electronic conductivity in calcia-stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*, 17(11), 3243–3248. <https://doi.org/10.1007/BF01203490>
- Calès, B., & Baumard, J. F. (1984). Mixed Conduction and Defect Structure of $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ Solid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(10), 2407–2413. <https://doi.org/10.1149/1.2115267>
- Cámara Angel. (2018). *Normativa Sobre Captura De CO2 España*.
- Cascón, L., & Lupión, M. (2012). *Estudio de la comparativa de las tecnologías de captura de CO2 en oxidación*. 194.
- Castillo, R. (2011). Thermodynamic analysis of a hard coal oxyfuel power plant with high temperature three-end membrane for air separation. *Applied Energy*, 88(5), 1480–1493. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.10.044>
- CCS Hernán Morales y Cristian Torres. (n.d.). Retrieved November 3, 2020, from <http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno08/co2capture/OxiCombust.html>
- Ceramic Membranes for Separation and Reaction - Kang Li - Google Libros*. (n.d.). Retrieved November 4, 2020, from [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=wi_nr034yYkC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Li+K+\(2007\)+Ceramic+membranes+for+separation+and+reaction.+Wiley,+Chichester&ots=LEMwN9vLcv&sig=JlZkrJQWS2L46vyTm3MF74EBjI&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=wi_nr034yYkC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Li+K+(2007)+Ceramic+membranes+for+separation+and+reaction.+Wiley,+Chichester&ots=LEMwN9vLcv&sig=JlZkrJQWS2L46vyTm3MF74EBjI&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- Cerrada Martínez, P. (2017). *Diseño Y Análisis De Una Planta De Separación De Aire*. 16–29. http://oa.upm.es/48874/1/TFG_PABLO_CERRADA_MARTINEZ.pdf
- Christie, G. M., Us, N. Y., Wilson, J. R., Us, M. A., Kosowski, L. W., Us, N. Y., Robinson, C., Christie, G. M., Us, N. Y., Wilson, J. R., & Robinson, C. (2006). (12) *United States Patent*. 2(12).
- Christou, C., Hadjipaschalis, I., & Poullikkas, A. (2008). Assessment of integrated gasification combined cycle technology competitiveness. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2459–2471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.010>
- Copenhagen Economics. (2017). *The future of fossil fuels: How to steer fossil fuel use in a transition to a low-carbon energy system*. January. <https://www.copenhageneconomics.com/dyn/resources/Publication/publicationPDF/6/386/1485851778/copenhagen-economics-2017-the-future-of-fossil-fuels.pdf>
- Costos de la captura y almacenamiento de carbono*. (n.d.). Retrieved October 8, 2020, from https://www.ciclodelcarbono.com/costos_de_la_captura_y_almacenamiento_de_carbono
- Cui, Z. (2015). Encyclopedia of Membranes. *Encyclopedia of Membranes*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4>
- Da Costa, J., Smart, S., Motuzas, J., Shaomin, L., & Zhang, D. (2013). State of Art (SOTA) Report on Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation from Air. *Australian National Low Emissions Coal Research & Development (ANLEC R&D)*, 1–13. <http://www.globalccsinstitute.com/publications/state-art-sota-report-dense-ceramic-membranes-oxygen-separation-air>
- Daniel, R. F., & Kaldi, J. G. (2009). *Evaluating Seal Capacity of Cap Rocks and Intraformational Barriers for CO2 Containment*. 335–345. <https://doi.org/10.1306/13171247St59227>

- Dong, X., Jin, W., Xu, N., & Li, K. (2011). Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications. *Chemical Communications*, 47(39), 10886–10902. <https://doi.org/10.1039/c1cc13001c>
- Efecto invernadero: definición y causas del cambio climático | Ingredientes que Suman.* (n.d.). Retrieved October 8, 2020, from <https://blog.oxfamintermon.org/efecto-invernadero-definicion-causas-cambio-climatico/>
- Ejecutivo, R. (2019). *World Energy Outlook*.
- Energy - Our World in Data.* (n.d.). Retrieved October 5, 2020, from <https://ourworldindata.org/energy>
- Engels, S., Markus, T., Modigell, M., & Singheiser, L. (2011). Oxygen permeation and stability investigations on MIEC membrane materials under operating conditions for power plant processes. *Journal of Membrane Science*, 370(1–2), 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.021>
- Espectrometría infrarroja.* (n.d.). Retrieved November 10, 2020, from https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja
- Estévez, E. (2018). *Evaluación de membranas avanzadas de transportes iónico para su integración en sistemas de oxcombustión.* <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=147431>
- Fang, W., Zhang, Y., Gao, J., & Chen, C. (2014). Oxygen permeability of asymmetric membrane of functional La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ}(LSCrF)-Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}(YSZ) supported on porous YSZ. *Ceramics International*, 40(1 PART A), 799–803. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.070>
- Fernandez, C., & Boñalos, B. (2005). *Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. 1.2. Panorámica energética mundial.* 18. <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fichero/1.2+Panorámica+Energética+Mundial.pdf>
- Fu, D., & Itoh, M. (2011). Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides. *Ferroelectrics - Material Aspects.* <https://doi.org/10.5772/17261>
- Gao, J., Li, L., Yin, Z., Zhang, J., Lu, S., & Tan, X. (2014). Poisoning effect of SO₂ on the oxygen permeation behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 455, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.073>
- García-Fayos, J., Balaguer, M., Baumann, S., & Serra, J. M. (2018). Dual-phase membrane based on LaCo_{0.2}Ni_{0.4}Fe_{0.4}O_{3-x}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x} composition for oxygen permeation under CO₂/SO₂-rich gas environments. *Journal of Membrane Science*, 548(July 2017), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.006>
- García-Fayos, J., Serra, J. M., Luiten-Olieman, M. W. J., & Meulenbergh, W. A. (2020). Gas separation ceramic membranes. In *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102726-4.00008-9>
- Gellings, P. J., Bouwmeester, H. J. M., Shapiro, F., Prepress, D. C., Luong, K., & Schwartz, S. (1997). *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.*
- Gerden, T. (2018). The adoption of the kyoto protocol of the united nations framework convention on climate change. *Prispevki Za Novejso Zgodovino*, 58(2).
- Gesti, S. D. E., Aplicado, A., Seg, G., & Iso, L. A. N. (2015). *TRABAJO FINAL DE Trabajo final.* 0–57.
- Global Climate Report - Annual 2017 | State of the Climate | National Centers for Environmental Information (NCEI).* (n.d.). Retrieved October 25, 2020, from <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201713>
- González, L. M. (2018). *Comparacion de los modelos economicos en el transporte de CO2* (Vol. 110).
- Hammami, R., Batis, H., & Minot, C. (2009). Combined experimental and theoretical investigation of the CO₂ adsorption on LaMnO_{3+y} perovskite oxide. *Surface Science*, 603(20), 3057–3067. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.08.016>
- Hashim, S. S., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2011). Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1284–1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.002>

- Hermanrud, C., Eiken, O., Hansen, O. R., Nordgård Bolås, H. M., Simmenes, T. H., Grimsmo Teige, G. M., Hansen, H., & Johansen, S. (2013). Importance of pressure management in CO₂ storage. *Offshore Technology Conference, Proceedings, 1*(May), 564–573. <https://doi.org/10.4043/23961-ms>
- Incorvia, C. (2015). (12) *United States Patent*. 2(12).
- Infrared Spectroscopy - Systems Chemistry*. (n.d.). Retrieved November 10, 2020, from <https://www.ru.nl/systemschemistry/equipment/optical-spectroscopy/infrared/>
- Institute, G. C. (2016). the Global Status of Ccs | 2016 “Time To Accelerate.” *Summary Report*, 1–28.
- Instituto Español de Estudios Estratégicos. (2019). Energía y geoestrategia 2019. In *Energía y Geoestrategia 2019, 2019, ISBN 978-84-9091-414-4, págs. 223-250*. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6932151>
- IPCC. (2014). Climate Change 2014 Part A: Global and Sectoral Aspects. In *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. papers2://publication/uuid/B8BF5043-C873-4AFD-97F9-A630782E590D
- IPCC. (2019). Summary for policymakers. *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC)*, vii, 973, 7–22. https://doi.org/http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg2/en/spm.html
- IPCC. (2020). Climate Change and Land Ice. In *International Encyclopedia of Geography: People, the Earth, Environment and Technology*. <https://doi.org/10.1002/9781118786352.wbieg0538>
- Iulianelli, A., & Drioli, E. (2020). Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications. *Fuel Processing Technology*, 206(April), 106464. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106464>
- Jano-Ito, M. A., Reed, G. P., & Millan, M. (2014). Comparison of thermodynamic equilibrium predictions on trace element speciation in oxy-fuel and conventional coal combustion power plants. *Energy and Fuels*, 28(7), 4666–4683. <https://doi.org/10.1021/ef5005607>
- Jiang, S., Hagesteijn, K. F. L., Ni, J., & Ladewig, B. P. (2018). A scientometric study of the research on ion exchange membranes. *RSC Advances*, 8(42), 24036–24048. <https://doi.org/10.1039/c8ra04686g>
- Judes, J., & Kamaraj, V. (2009). Preparation and characterization of yttria stabilized zirconia minispheres by the sol-gel drop generation method. *Materials Science- Poland*, 27(2), 407–415.
- Julio-Fayos. (2017). *Development of Ceramic Miec Membranes for Oxygen Separation : Application in*. July.
- Kalmykova, Y., Sadagopan, M., & Rosado, L. (2018). Circular economy - From review of theories and practices to development of implementation tools. *Resources, Conservation and Recycling*, 135(February 2017), 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.034>
- Kelly, S. M. (2014). *Praxair's Oxygen Transport Membranes for Oxidation and Syngas Applications*. 1–16.
- Kharton, V. V., Tsipis, E. V., Yaremchenko, A. A., Vyshatko, N. P., Shaula, A. L., Naumovich, E. N., & Frade, J. R. (2003). Oxygen ionic and electronic transport in Gd₂-xCa xTi₂O₇-δpyrochlores. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(8), 468–476. <https://doi.org/10.1007/s10008-002-0348-6>
- Kneer, R., Toporov, D., Förster, M., Christ, D., Broeckmann, C., Pfaff, E., Zwick, M., Engels, S., & Modigell, M. (2010). OXYCOAL-AC: Towards an integrated coal-fired power plant process with ion transport membrane-based oxygen supply. *Energy and Environmental Science*, 3(2), 198–207. <https://doi.org/10.1039/b908501g>
- Kobayashi, H., & Wilson, P. E. (2002). (12) *United States Patent*. 1(12).
- La concentración de CO₂ en la atmósfera sigue creciendo a pesar de las medidas tomadas por la crisis sanitaria*. (n.d.). Retrieved October 26, 2020, from <https://www.solarnews.es/2020/04/01/la->

concentracion-de-co2-en-la-atmosfera-sigue-creciendo-a-pesar-de-las-medidas-tomadas-por-la-crisis-sanitaria/

La relación entre el CO₂ y las altas temperaturas, en gráficas | Futuro Verde. (n.d.). Retrieved October 26, 2020, from <https://futuroverde.org/2017/10/20/la-relacion-entre-el-co2-y-las-altas-temperaturas-en-graficas/>

Ladewig, B., & Al-Shaeli, M. N. Z. (2017). *Fundamentals of Membrane Bioreactors.* 13–38. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2014-8>

Leo, A., Liu, S., & Diniz da Costa, J. C. (2009). The enhancement of oxygen flux on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) hollow fibers using silver surface modification. *Journal of Membrane Science*, 340(1–2), 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.022>

Lipińska-Chwałek, M., Kiesel, L., & Malzbender, J. (2014). Mechanical properties of porous MgO substrates for membrane applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(10), 2519–2524. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.009>

Litwin, M. M., Kelly, U. S. S. M., Litwin, M. M., Kelly, U. S. S. M., Peck, J., & Christie, M. (2016). (12) *United States Patent.* 2(12).

Looney, B. (2020). Statistical Review of World Energy, 2020 | 69th Edition. *Bp*, 69, 66. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>

Lupion, M., Alvarez, I., Otero, P., Kuivalainen, R., Lantto, J., Hotta, A., & Hack, H. (2013). 30 MWth CIUDEN Oxy-CFB boiler - First experiences. *Energy Procedia*, 37, 6179–6188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.547>

Malavasi, L., Fisher, C. A. J., & Islam, M. S. (2010). Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4370–4387. <https://doi.org/10.1039/b915141a>

Mancini, N. D. (2009). *Systems-Level Design of Ion Transport Membrane Oxy-Combustion Power Plants.*

Mathieu, P. (2006). The IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. In *ECOS 2006 - Proceedings of the 19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems.*

Matthias Schulz, Ute Pippardt, Lutz Kiesel, Katrin Ritter, and R. K. (2012). Oxygen Permeation of Various Archetypes of Oxygen Membranes Based on BSCF. *AIChE Journal*, 59(4), 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic>

Meira-Cartea, P. A., González-Gaudiano, E., & Gutiérrez-Pérez, J. (2018). Climate crisis and the demand for more empiric research in social sciences: emerging topics and challenges in environmental psychology / Crisis climática y demanda de más investigación empírica en Ciencias Sociales: tópicos emergentes y retos en Psicología. *Psycology*, 9(3), 259–271. <https://doi.org/10.1080/21711976.2018.1493775>

Métodos de captura de co₂: Innovando contra el cambio climático. (n.d.). Retrieved November 3, 2020, from https://innovacionciencia.com/articulos_cientificos/metodos-de-captura-de-co2-innovando-contra-el-cambio-climatico

Middelkoop, V., & Michielsen, B. (n.d.). *Oxy Fuel Combustion Power Production Using High Temperature O₂ Membranes.*

Miller, C. F., Chen, J., Carolan, M. F., & Foster, E. P. (2014). Advances in ion transport membrane technology for Syngas production. *Catalysis Today*, 228, 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.012>

Mohanty, K., & Purkait, M. K. (2011). Membrane technologies and applications. In *Membrane Technologies and Applications.* <https://doi.org/10.1201/b11416>

Monne, J., & Prinnet, C. (2013). Lacq-rousse industrial CCS reference project: Description and operational feedback after two and half years of operation. *Energy Procedia*, 37, 6444–6457. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.574>

Navarrete, L., Solís, C., & Serra, J. M. (2015). Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-

- SOFC cathodes by catalytic functionalization. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(32), 16440–16444. <https://doi.org/10.1039/c5ta05187h>
- Nimtz, M., Klatt, M., Wiese, B., Kühn, M., & Joachim Krautz, H. (2010). Supplement 3. *Chemie Der Erde*, 70(SUPPL. 3), 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2010.05.011>
- Olaya, Y. R., & Alfaro, J. M. S. (2013). *Diseño de un proceso de oxidación basado en membranas cerámicas*.
- Ordorica-Garcia, G., Douglas, P., Croiset, E., & Zheng, L. (2005). TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF IGCC POWER PLANTS WITH CO₂ CAPTURE. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1193–1198.
- Pandey, S. N. (2010). *Post combustion carbon capture technology*. 56, 0–7.
- Patent, U. S. (2010). United States Patent : 3871965 United States Patent : 3871965. *Yeast*, 2(12), 4–6.
- Pfaff, E. M., Kaletsch, A., & Broeckmann, C. (2012). Design of a Mixed Ionic/Electronic Conducting Oxygen Transport Membrane Pilot Module. *Chemical Engineering and Technology*, 35(3), 455–463. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100447>
- Phair, J. W., & Badwal, S. P. S. (2006). Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(8), 792–805. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.11.005>
- Pirou, S., Bermudez, J. M., Hendriksen, P. V., Kaiser, A., Reina, T. R., Millan, M., & Kiebach, R. (2017). Stability and performance of robust dual-phase (ZrO₂)_{0.89}(Y₂O₃)_{0.01}(Sc₂O₃)_{0.10}-Al_{0.02}Zn_{0.98}O_{1.01} oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science*, 543(May), 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.044>
- Pirou, S., Bermudez, J. M., Na, B. T., Ovtar, S., Yu, J. H., Hendriksen, P. V., Kaiser, A., Reina, T. R., Millan, M., & Kiebach, R. (2018). Performance and stability of (ZrO₂)_{0.89}(Y₂O₃)_{0.01}(Sc₂O₃)_{0.10}-LaCr_{0.85}Cu_{0.10}Ni_{0.05}O_{3-Δ} oxygen transport membranes under conditions relevant for oxy-fuel combustion. *Journal of Membrane Science*, 552(November 2017), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.067>
- Pirou, S., García-Fayos, J., Balaguer, M., Kiebach, R., & Serra, J. M. (2019). Improving the performance of oxygen transport membranes in simulated oxy-fuel power plant conditions by catalytic surface enhancement. *Journal of Membrane Science*, 580(December 2018), 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.027>
- Pirou, S., Gurauskis, J., Gil, V., Sogaard, M., Hendriksen, P. V., Kaiser, A., Ovtar, S., & Kiebach, R. (2016). Oxygen permeation flux through 10Sc₁YSZ-MnCo₂O₄ asymmetric membranes prepared by two-step sintering. *Fuel Processing Technology*, 152, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.019>
- Portillo, E., Reina, T. R., Cano, M., Vega, F., & Navarrete, B. (2019). Understanding the thermochemical behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ and Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂Co oxygen transport membranes under real oxy-combustion process conditions. *Solid State Ionics*, 341(July), 115039. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115039>
- Portillo, Esmeralda, Cano, M., Gallego Fernández, L. M., Vega, F., Navarrete, B., & Reina, T. R. (2020). Thermochemical evaluation of oxygen transport membranes under oxy-combustion conditions in a pilot-scale facility. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(7), 1865–1875. <https://doi.org/10.1002/jctb.6382>
- Prakash Rao, & Michael Muller. (2007). Industrial Oxygen: Its Generation and Use. *2007 ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry*, 124–135. http://aceee.org/files/proceedings/2007/data/papers/78_6_080.pdf
- Qiu, M., Feng, J., Fan, Y., & Xu, N. (2009). Pore evolution model of ceramic membrane during constrained sintering. *Journal of Materials Science*, 44(3), 689–699. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3202-0>
- Rackley, S. A. (2010). Membrane Separation Systems. In *Carbon Capture and Storage*. <https://doi.org/10.1016/b978-1-85617-636-1.00008-0>

- Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Z., Wang, Y., Jiang, C., Ge, L., Bakangura, E., & Xu, T. (2017). Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science*, 522, 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
- Raza, A., Gholami, R., Rezaee, R., Rasouli, V., & Rabiei, M. (2019). Significant aspects of carbon capture and storage – A review. *Petroleum*, 5(4), 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>
- Reddy Keshav, T., & Basu, S. (2007). Gas-to-liquid technologies: India's perspective. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.12.006>
- Rinaldi, A. P., Urpi, L., Rutqvist, J., Cappa, F., & Vilarrasa, V. (2016). *Numerical modeling of seismicity induced by large-scale CO₂ injection in a multilayered sedimentary system*. September, 2016.
- Rodríguez, M. L. (2018). *Analysis of the main drivers of CO₂ emissions in different economies : the Spain and Chile cases*. 31. <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/76275>
- Rosen, L., Degenstein, N., Shah, M., Wilson, J., Kellya, S., Peck, J., & Christie, M. (2011). Development of oxygen transport membranes for coal-based power generation. *Energy Procedia*, 4, 750–755. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.115>
- Scanning Electron Microscopy (SEM)*. (n.d.). Retrieved November 10, 2020, from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- Scott, P. (n.d.). Oxygen - Pressure Swing Adsorption. *Structure*, 1–4.
- Sekine, Y., Sakajiri, K., Kikuchi, E., & Matsukata, M. (2008). Release behavior of trace elements from coal during high-temperature processing. *Powder Technology*, 180(1–2), 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.012>
- Shin, D., & Kang, S. (2018). Numerical analysis of an ion transport membrane system for oxy-fuel combustion. *Applied Energy*, 230(March), 875–888. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.016>
- Shojai, F., & Mäntylä, T. A. (2001). Effect of sintering temperature and holding time on the properties of 3Y-ZrO₂ microfiltration membranes. *Journal of Materials Science*, 36(14), 3437–3446. <https://doi.org/10.1023/A:1017908011672>
- Singh, G. (2012). *CHARACTERIZATION OF NiO-YSZ NANOCOMPOSITE SYNTHESIZED BY COMBUSTION METHOD*. 3(1), 1–8.
- Smart, S., Diniz Da Costa, J. C., Baumann, S., & Meulenberg, W. A. (2011). Oxygen transport membranes: Dense ceramic membranes for power plant applications. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, 255–292. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.2.255>
- Solís, C., Balaguer, M., Garcia-Fayos, J., Palafox, E., & Serra, J. M. (2020). Progress in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂- δ protective layers for improving the CO₂ stability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃- δ O₂-transport membranes. *Sustainable Energy and Fuels*, 4(7), 3747–3752. <https://doi.org/10.1039/d0se00324g>
- Solomon, S. (2006). *Criteria for Intermediate Storage of Carbon Dioxide in Geological Formations*. 1, 11.
- Stadler, H., Beggel, F., Habermehl, M., Persigehl, B., Kneer, R., Modigell, M., & Jeschke, P. (2011). Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(1), 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.004>
- Stanger, R., Wall, T., Spörl, R., Paneru, M., Grathwohl, S., Weidmann, M., Scheffknecht, G., McDonald, D., Myöhänen, K., Ritvanen, J., Rahiala, S., Hyppänen, T., Mletzko, J., Kather, A., & Santos, S. (2015). Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 55–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.010>
- Stiegel, G., Bose, A., & Armstrong, P. (2009). *Development of Ion Transport Membrane (ITM) Oxygen Technology for Integration in IGCC and Other Advanced Power Generation Systems*. <http://www.netl.doe.gov/publications/>
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenberg, W. A., Liu, S., Lin, Y. S., & Diniz da Costa, J. C. (2008). Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2), 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>

- Takahashi, T., Esaka, T., & Iwahara, H. (1976). Electrical conduction in the sintered oxides of the system Bi₂O₃BaO. *Journal of Solid State Chemistry*, 16(3–4), 317–323. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90047-5)
- Tan, X., Liu, N., Meng, B., Sunarso, J., Zhang, K., & Liu, S. (2012). Oxygen permeation behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ hollow fibre membranes with highly concentrated CO₂ exposure. *Journal of Membrane Science*, 389, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.032>
- Tecnologías de separación del aire - Ingeniería Química*. (n.d.). Retrieved November 3, 2020, from <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/343-tecnologias-de-separacion-del-aire>
- The Shift Data Portal*. (n.d.). Retrieved November 24, 2020, from <https://www.theshiftdataportal.org/energy>
- US EIA. (2013). International Energy Outlook 2013 - DOE/EIA-0484(2013). *Outlook 2013*, 312.
- Vega Borrero, F. (2011). *Diseño de herramientas de análisis experimental para el estudio de la oxidación parcial*. 52. <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70296/fichero/4.-+Instalaci%F3n+de+oxidaci%F3n.pdf>
- Vejahati, F., Xu, Z., & Gupta, R. (2010). Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization - A review. *Fuel*, 89(4), 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.013>
- Wang, Q., Chen, X., Jha, A. N., & Rogers, H. (2014). Natural gas from shale formation - The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.065>
- Wang, Z., Liu, H., Tan, X., Jin, Y., & Liu, S. (2009). Improvement of the oxygen permeation through perovskite hollow fibre membranes by surface acid-modification. *Journal of Membrane Science*, 345(1–2), 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.024>
- Wei, Y., Liao, Q., Li, Z., & Wang, H. (2013). Enhancement of oxygen permeation through U-shaped K₂NiF₄-type oxide hollow fiber membranes by surface modifications. *Separation and Purification Technology*, 110, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.006>
- Weil, K. S., Hardy, J. S., Rice, J. P., & Kim, J. Y. (2006). Brazing as a means of sealing ceramic membranes for use in advanced coal gasification processes. *Fuel*, 85(2), 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.07.023>
- White, V., Repasky, J. M., Carolan, M. F., Armstrong, P. A., Stein, V. E., & Foster, E. P. T. (2014). *ITM Oxygen Technology for Gasification Applications Who is Air Products ?* 1–25.
- Wu, F., Argyle, M. D., Dellenback, P. A., & Fan, M. (2018). Progress in O₂ separation for oxy-fuel combustion—A promising way for cost-effective CO₂ capture: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 188–205. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.01.004>
- Xing, Y., Baumann, S., Sebold, D., Rüttinger, M., Venskutonis, A., Meulenberg, W. A., & Stöver, D. (2011). Chemical compatibility investigation of thin-film oxygen transport membranes on metallic substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(3), 861–866. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04171.x>
- Xue, J., Liao, Q., Chen, W., Bouwmeester, H. J. M., Wang, H., & Feldhoff, A. (2015). A new CO₂-resistant Ruddlesden-Popper oxide with superior oxygen transport: A-site deficient (Pr_{0.9}La_{0.1})_{1.9}(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+δ}. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 19107–19114. <https://doi.org/10.1039/c5ta02514a>
- Xue, L. A., & Chen, I. -W. (1991). Low-Temperature Sintering of Alumina with Liquid-Forming Additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8), 2011–2013. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x>
- Yanagisawa, A. (2013). Impacts of shale gas revolution on natural gas and coal demand. *The Institute of Energy Economics, Japan, January*, 1–8.
- Zhang, Y., Yang, G., Chen, G., Ran, R., Zhou, W., & Shao, Z. (2016). Evaluation of the CO₂ Poisoning Effect on a Highly Active Cathode SrSc_{0.175}Nb_{0.025}Co_{0.8}O_{3-δ} in the Oxygen Reduction Reaction. *ACS*

Applied Materials and Interfaces, 8(5), 3003–3011. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09780>

Zheng, L. (2011). Overview of oxy-fuel combustion technology for carbon dioxide (CO₂) capture. In *Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857090980.1>

Zhu, Z., Xiao, J., He, W., Wang, T., Wei, Z., & Dong, Y. (2015). A phase-inversion casting process for preparation of tubular porous alumina ceramic membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(11), 3187–3194. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.026>

