



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Análisis del cuprato de litio (Li_2CuO_2) como material multifuncional en la producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento agua-gas

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Omar Hernández Rivas

Asesor : Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad de México, Junio 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ANÁLISIS DEL CUPRATO DE LITIO (Li_2CuO_2) COMO MATERIAL
MULTIFUNCIONAL EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
MEDIANTE LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO AGUA-GAS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Omar Hernández Rivas



Ciudad de México,

2019

Agradecimientos oficiales

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los proyectos SENER-CONACyT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-101916). Además, agradezco el apoyo económico brindado por la beca CONACyT.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de Adriana Tejeda, Josué Romero y Omar Novelo en el empleo de distintas técnicas de caracterización.

JURADO ASIGNADO

Presidenta: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Vocal: Dr. Jesús Gracia Mora

Vocal: Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

Vocal: Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

Secretario: Dr. Diego Solís Ibarra

Lugar donde se realizó la investigación

Se llevó a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Parte de este trabajo fue presentado en:

XXVII International Materials Research Congress (IMRC 2018), realizado en Cancún-México, en modalidad de póster. O. Hernández Rivas, A. Mendoza Nieto & H. Pfeiffer Perea. Hydroxylation of lithium cuprate (Li_2CuO_2) for hydrogen production by water gas shift reaction.

Tutor de Tesis:

Dr. Heriberto Pfeiffer

Firma

Presenta:

Q. Omar Hernández Rivas

Firma

Agradecimientos

A mis padres, José e Irene, por ser mi apoyo incondicional permanente en mi formación académica, a quienes quiero mucho y admiro.

A Anaí Chiken Soriano por estar a mi lado en los buenos y malos momentos, por su ayuda y apoyo que me a dedicado en todo este tiempo y por todo el amor que me ha brindado día con día.

Al Doctor Arturo Mendoza Nieto por toda su ayuda, apoyo y motivación para realizar está investigación, a mi tutor de tesis por brindarme su apoyo, a mis compañeros y compañeras del laboratorio LaFReS.

Agradezco el apoyo de CONACYT por la beca para realizar los estudios de Maestría, número de becario: 620969.

Índice

Resumen	3
1. Introducción	5
1.2 Antecedentes.....	6
1.3 Dióxido de carbono	9
1.4 Captura de CO ₂	11
1.5 Cuprato de litio	15
1.6 Reformado de metano con vapor de agua	19
1.7 Producción de hidrógeno por medio del proceso de reformado con vapor por.....	20
sorción mejorada	20
1.8 Producción de gas de síntesis	23
1.9 Reacción de desplazamiento agua-gas (WGS)	24
1.10 Justificación de la investigación.....	27
1.11 Hipótesis de investigación.....	28
1.12 Objetivos	28
1.12.1 General	28
1.12.2 Específicos	28
2. Metodología	30
2.1 Método de síntesis	30
2.2 Caracterización.....	30
2.3 Difracción de rayos X.....	31
2.4 Método de adsorción-desorción de nitrógeno (N ₂).....	32
2.5 Método para determinación de área superficial específica	33
2.6 Análisis termogravimétrico	37
2.7 Espectroscopía infrarroja.....	38
2.8 Microscopia electrónica de barrido.....	39
2.9 Estudio de la producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento ...	40
agua-gas.....	40
3. Resultados	44
3.1 Síntesis y caracterización.....	44

3.2 Hidroxilación del Li_2CuO_2	46
3.3 Producción de hidrógeno por medio de desplazamiento químico de agua	48
3.3.1 Producción de hidrógeno por medio de un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación	49
3.3.2 Producción cíclica de hidrógeno con un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación	56
3.3.3 Producción de hidrógeno con un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación	61
3.3.4 Producción cíclica de hidrógeno con un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación	64
4. Conclusiones	70
5. Bibliografía	73

Resumen

Dentro del contexto global de la contaminación, el dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales causantes del efecto invernadero. Por esta razón, se han reportado trabajos que han propuesto diversos tipos de materiales como posibles captadores de CO_2 . El cerámico alcalino cuprato de litio (Li_2CuO_2) presenta alta estabilidad térmica, amplio intervalo de temperaturas de captura de CO_2 y una cinética de reacción rápida, además de que es un material novedoso para utilizarlo en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS, por sus siglas en inglés, Water Gas Shift) y poder producir hidrógeno de alta pureza.

En este trabajo, se sintetizó el cuprato de litio mediante la reacción en estado sólido y se caracterizó por medio de difracción de rayos X, adsorción-desorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido. Se analizó el proceso de hidroxilación del cuprato de litio a diferentes humedades relativas (HR) para validar la posible interacción $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-OH}$, obteniéndose a 80 % HR un 41.2 % en peso de ganancia.

Después de probar la hidroxilación del Li_2CuO_2 se evaluó este material ($\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-OH}$) como un posible material multifuncional en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS), donde el Li_2CuO_2 hidroxilado funcionó consecutivamente como catalizador y captor de CO_2 . Posteriormente, se evaluó la producción catalítica de hidrógeno (H_2) mediante la reacción de WGS modificada, por medio de dos procesos diferentes: i) un esquema consecutivo de hidroxilación-oxidación y ii) otro mediante un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación. En el primer caso se alcanzaron valores tan altos como del 75 % de producción de H_2 en un intervalo de temperatura 200 - 450 °C durante el primer minuto de reacción, en donde se evidenció que el CO_2 producido se quimisorbió en el Li_2CuO_2 . Para el segundo proceso se obtuvo una producción máxima de H_2 del 48 % en un intervalo de temperatura 200 - 420 °C, donde disminuyó lentamente la producción a 26 % después de 2 h.

Finalmente, se realizaron experimentos cíclicos en ausencia y presencia de oxígeno (O_2) para regenerar la estructura cristalina del cuprato de litio, empleando las mejores condiciones de los dos procesos anteriores para la producción de H_2 . La mejor condición se obtuvo en presencia de O_2 , donde la producción se mantuvo constante al regenerar la estructura cristalina del cuprato de litio, además de disminuir la carbonatación de la muestra y presentar así una mejora importante para el uso de este material multifuncional.

1. Introducción

En las últimas décadas, los problemas energéticos y ambientales se han convertido en parte de los campos de investigación más importantes; entre ellos, el desafío de reducir las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero, en particular la del dióxido de carbono (CO₂), ha sido el foco de numerosas iniciativas gubernamentales e industriales. Sin embargo, es probable que las emisiones de CO₂ sigan aumentando en las próximas décadas a medida que los países continúen explotando sus reservas de carbón como se muestra en la Tabla 1(1).

Tabla 1.1 Principales fuentes puntuales de emisiones de CO₂ (2).

Fuente	Emisión global de CO₂ (Mt por año)	Pureza del CO₂ (vol. %)
Carbón	14 200	12-15
Gas natural	6 320	3-5
Refinerías	850	3-13
Producción de cemento	2 000	14-33
Producción de etileno	260	12
Producción de hierro y acero	1 000	15
Producción del gas natural	50	5-70
Producción de amoníaco	150	100

Entre todos los diferentes contextos de estos problemas, se está analizando la captura de CO₂ y el desarrollo de fuentes de energía alternas y limpias. Para la

captura del CO₂ se han propuesto diferentes materiales y tecnologías (^{2 y 3}), para reducir las emisiones de este gas contaminante. Como parte de la reducción de CO₂, se ha propuesto la producción de hidrógeno, que puede convertirse en parte de esta solución, mediante la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS por sus siglas en inglés, Water Gas Shift). En general, la reacción de WGS se ha utilizado en diferentes procesos de reformado o gasificación, para disminuir el contenido de CO en el gas de síntesis (CO + H₂), aumentando así la concentración de hidrógeno.

1.2 Antecedentes

El calentamiento global es referido a un aumento en la temperatura de la Tierra, que ha dado lugar a la problemática actual del cambio climático. El calentamiento global es un fenómeno multifactorial, sin embargo, es fuertemente influenciado por actividades de origen antropogénico, específicamente, la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera (⁴).

El efecto invernadero es un proceso natural en el cual los gases que se encuentran presentes en la atmósfera impiden que la radiación sea reemitida desde la Tierra hacia al espacio. En la Figura 1.1 (⁵) se muestra la representación esquemática del fenómeno de efecto invernadero. En este modelo la superficie terrestre absorbe la energía proveniente del sol durante el día y por la noche la energía es emitida en forma de radiación infrarroja, una parte de esta radiación logra atravesar la atmósfera terrestre, pero la otra parte es retenida momentáneamente por algunos gases como el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano, óxidos nitrosos, compuestos fluorocarbonados, hexafluoruro de azufre, entre otros gases. Los gases que tienen esta propiedad se les denomina Gases de Efecto Invernadero (GEI) (⁶).

Figura 1.1 Representación esquemática del Efecto Invernadero ⁽⁵⁾.

No todos los compuestos de la atmósfera contribuyen al efecto invernadero. Las moléculas de los GEI son capaces de absorber los fotones infrarrojos convirtiendo esta energía a un estado excitado de la molécula, el exceso de energía es transferido a otras moléculas por colisiones, lo cual aumenta la energía cinética del aire y por lo tanto su temperatura. Estos cambios en los estados de las moléculas requieren cambios en el momento dipolar de éstas, por ende las moléculas que carecen de momento dipolar intrínseco y no absorben este tipo de energía; este es el caso del nitrógeno y oxígeno que son los principales componentes del aire. El dióxido de carbono es el gas que uno piensa en primer lugar como gas de efecto invernadero, pero sólo es responsable de casi la mitad del calor atmosférico retenido por los gases traza. Mientras que el metano (CH_4), es 20 – 30 veces más eficaz que el CO_2 atrapando el calor. Para entender mejor este concepto, se utiliza el término de fuerza radiativa para describir la reducción de la radiación infrarroja que atraviesa la atmósfera hacia el exterior, a causa del aumento de una unidad de la concentración de gas en la atmósfera. La fuerza radiativa del CH_4 es, aproximadamente, 25 veces la del CO_2 .

El efecto invernadero en la atmósfera es un proceso natural y su presencia es indispensable para el equilibrio térmico de la atmósfera y de la tierra (sin estos la temperatura media de la tierra sería aproximadamente de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$), el exceso en la concentración de estos gases produce un desequilibrio que se compensa con el aumento en la temperatura de la tropósfera y la superficie terrestre. Por lo tanto, el aumento en la concentración de los GEI es considerado causa y al mismo tiempo prueba del cambio climático. La Organización Meteorológica Mundial (OMM) indicó que los 13 años más calurosos desde que existen registros de temperatura se concentraron en los últimos 15 años (OMM, 2011 ⁷). De acuerdo con el Panel Intergubernamental de Cambio Climático de las Naciones Unidas (IPCC por sus siglas en inglés), el incremento de temperatura del periodo 2001-2005 fue de $0.76\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los registros de temperatura global, en los últimos diez años, indican que la variación promedio fue cerca de $0.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ por arriba de la media del periodo 1951-1980; siendo 2010 el año en que se registró la mayor desviación. En este mismo reporte se calcula que la temperatura promedio de la Tierra en el presente siglo podría incrementarse alrededor de $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, provocando impactos importantes en los ecosistemas marinos y terrestres del planeta (⁴). Por lo tanto, como una medida que ha establecido el IPCC para mitigar las emisiones de CO_2 (el gas de efecto invernadero que mayor impacto tiene en el calentamiento global) son:

- 1) Reducción del consumo mundial de energía.
- 2) Desarrollo de nuevas fuentes de energía de baja y nula concentración de carbono.
- 3) Captura y almacenamiento de CO_2 a través del desarrollo de nueva tecnología y materiales.

Aunque se propone el uso de fuentes de energía alternativa como uno de los principales cambios para la reducción de las emisiones de gases contaminantes, los altos costos de implementación de energías renovables asociados con la disponibilidad y abundancia de los combustibles fósiles, están retrasando el uso de fuentes de energía amigables al medio ambiente.

Donde la captura, el almacenamiento y la conversión catalítica de los GEI a productos con valor agregado son las opciones más viables para reducir las emisiones de estos gases a la atmósfera. Es por eso que en los últimos años en la ciencia se ha estudiado a fondo los mecanismos de captura y conversión de los gases de efecto invernadero.

1.3 Dióxido de carbono

Existe una relación entre el aumento progresivo de la cantidad de CO₂ con el aumento progresivo de las temperaturas promedio en el planeta. En las Figuras 1.2 y 1.3, se presentan gráficos, que han sido creados a partir de datos que están disponibles al público en la página web de cambio climático de la NASA. En estos gráficos se presentan las temperaturas promedio del planeta y la concentración de CO₂ desde 1958 a 2015. Parece evidente que hay una relación íntima entre CO₂ y la temperatura, por esta razón la reducción de emisiones de CO₂ siempre han sido un objetivo prioritario en las reuniones de cambio climático.

Figura 1.2 Relación entre las temperaturas promedio del planeta y la concentración de CO₂ desde 1958 a 2015.

Figura 1.3 Incremento promedio de la temperatura durante el paso de los años.

El dióxido de carbono se encuentra en la naturaleza y está compuesto de un átomo de carbono unido con dos enlaces covalentes a dos átomos de oxígeno. El CO_2 desempeña un papel muy importante en el mantenimiento de la temperatura de la superficie y forma parte del ciclo del carbono, que consiste en la circulación natural del CO_2 entre la atmósfera, los océanos, el suelo y los seres vivos ⁽⁸⁾, sin embargo, debido a las actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles, es un gran contaminante en la atmósfera, incrementando su cantidad de 280 partes por millón (ppm) (en 1750) a 406.39 ppm (julio 2018). La permanencia en la atmósfera es de aproximadamente mil años, por lo que genera una extrema preocupación ya que es uno de los responsables de la absorción de energía infrarroja y de que parte de esta energía sea irradiada de vuelta a la superficie de la tierra mediante el proceso llamado efecto invernadero ⁽⁷⁾.

Los datos que se reportan en la Figura 1.4 son una fracción molar de aire seco definida como el número de moléculas de dióxido de carbono dividido por el número de todas las moléculas del aire, incluyendo al propio CO_2 , después de eliminar el vapor de agua. La fracción molar se expresa en partes por millón. La línea roja discontinua con símbolos de diamante representa los valores medios mensuales de CO_2 , centrados en la mitad de cada mes, mientras que, la línea negra con los símbolos cuadrados representan lo mismo, después de la corrección para el ciclo estacional promedio. El último año de datos sigue siendo preliminar

en espera de recalibraciones de gases de referencia y otros controles de calidad.

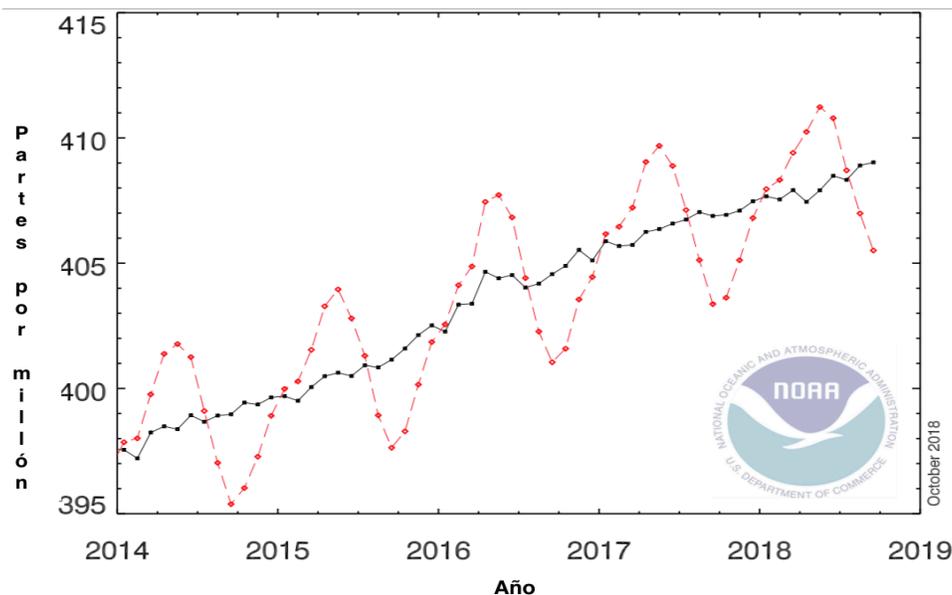


Figura 1.4 Promedio mensual global de CO₂ durante los cuatro últimos años según los datos de la División de Monitoreo Global del NOAA/Laboratorio de Investigación del Sistema Terrestre en una red distribuida mundialmente de sitios de muestreo de aire (7).

El CO₂ contribuye con más del 60 % al calentamiento global debido a su gran cantidad de emisiones (8). En este caso, las aplicaciones de captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS por sus siglas en inglés) a gran escala representan una de las principales iniciativas para mitigar el aumento de las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂).

1.4 Captura de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂ es quizá la forma más viable a corto plazo de mitigar la emisión de este gas a la atmósfera; es por esto que en los últimos años diversos materiales han sido utilizados o propuestos con el fin de capturar y separar el CO₂ para su posterior uso en diversos procesos industriales o simplemente para su almacenamiento y aislamiento de la atmósfera (10). Se han

propuesto cuatro enfoques principales para la separación del CO₂ y otros gases ligeros: destilación criogénica, purificación de membranas, absorción con líquidos y sorción con sólidos.

La destilación criogénica, es ampliamente utilizada para otras separaciones de gases, generalmente no se considera como un medio práctico para separar el CO₂ de los gases de combustión debido a los altos costos de energía involucrados ⁽¹¹⁾ ya que, separa físicamente al CO₂ de la corriente de gas condensándolo a bajas temperaturas para producir CO₂ líquido para ser almacenado.

Las membranas pueden ser agentes de separación altamente eficientes, especialmente cuando las especies que han de pasar a través de la membrana están presentes en una gran concentración. Para la captura posterior a la combustión, debido a que el CO₂ es un componente menor de los gases de escape, es poco probable que las membranas sean las más eficientes para la separación. Por el contrario, para procesos que implican corrientes de CO₂ con presiones relativamente elevadas, como para la captura de precombustión, las membranas muestran mejores eficiencias ⁽¹²⁾.

Los procesos de absorción que implican la captura de CO₂ mediante líquidos están ampliamente establecidos. Los medios líquidos son a menudo soluciones acuosas de amina (por ejemplo, etanolamina) u otros fluidos con carácter básico, tales como amoníaco en frío, que absorben químicamente los gases ácidos. También existen procesos comerciales que se basan en la adsorción física, utilizando como fases de adsorción el metanol o el éter dimetílico de poli-etilenglicol ⁽¹³⁾.

Los procesos de sorción para la separación de gases por adsorción selectiva en medios sólidos son bien conocidos ⁽¹⁴⁾. Estos sorbentes pueden operar a través de procesos cíclicos, multimodulares de sorción y desorción, con desorción inducida por presión o temperatura. Se han reportado trabajos en los cuales se

han propuesto diversos tipos de materiales como posibles captores de CO₂ y poder reducir las emisiones de este gas contaminante ⁽¹⁵⁾.

Los materiales para captura de CO₂ deben de satisfacer ciertos criterios para ser viables económica y operacionalmente. Estos criterios son:

1. Alta capacidad de captura de CO₂: La capacidad de captura al equilibrio se representa por la isoterma de adsorción del material. Ésta determina la cantidad de material necesario y por lo tanto el volumen del sistema de captura.

2. Selectividad: La pureza del CO₂ capturado tiene un alto impacto en los procesos posteriores de almacenaje y de reúso de este. Los efluentes gaseosos de combustión son mezclas de gases, el material debe ser selectivo y capturar al CO₂ en mucho mayor medida que otros gases.

3. Cinética de captura: Es esencial que la cinética de captura en el material sea rápida, es decir que la captura total del material debe alcanzarse en tiempos cortos. La cinética de sorción depende de diversos factores como son la reacción química entre el CO₂ y el material (si es que la hay, ya que la sorción puede ser solamente física), la porosidad del material y la difusión de CO₂ u otras especies involucradas en el proceso, a través del material.

4. Estabilidad química: En casos en que la captura sea física, los materiales deben ser estables químicamente para evitar su degradación.

5. Estabilidad térmica: El material debe ser térmicamente estable en las condiciones de captura.

6. Regenerable: El materia debe ser capaz de liberar al CO₂ capturado, para que pueda ser reutilizado en otro ciclo de captura, además de que debe mantener su capacidad de captura durante varios ciclos de adsorción-desorción ⁽¹⁶⁾.

En los últimos años, se han probado una variedad considerable de materiales para la captura de CO₂, zeolitas, híbridos orgánicos-inorgánicos, carbón activado, óxidos y cerámicos alcalinos y alcalinotérreos, entre otros (Figura 1.5).

Figura 1.5 Materiales probados para la captura de CO₂, el intervalo de temperaturas donde son capaces de capturar el CO₂ y su capacidad de captura en mmoles/g ⁽¹⁶⁾.

Sin embargo, estos materiales presentan diferentes problemas o situaciones que no son favorables para considerarlos buenos captores. Por ejemplo, el carbón activado, zeolitas e híbridos orgánicos-inorgánicos presentan buenas capacidades de captura (hasta 84 mmol/g) pero el intervalo de temperatura donde funcionan es limitado, son incapaces de capturar a temperaturas mayores a 500 °C. Las hidrotalcitas poseen un intervalo más amplio, pero su captura es pobre (2 mmol/g). Otro ejemplo, son las aminas y membranas poliméricas, las cuales son excelentes captores y separadores de CO₂, aunque en ambos casos los gases de combustión tienen que ser enfriados a 200 °C o temperaturas más bajas; de lo contrario, estos materiales se descomponen. El óxido de calcio (CaO) es un compuesto que captura CO₂ por medio de una reacción química y captura 12 mmol/g, además

tiene un intervalo de temperatura amplio (200 - 900 °C); su desventaja es que no puede hacer captura cíclica, es decir no se puede regenerar el material para volverlo a utilizar. Finalmente, los materiales cerámicos alcalinos presentan un buen intervalo de temperatura de captura (300 - 700 °C) y una buena capacidad de quimisorción, además algunos cerámicos presentan ciclabilidad (¹⁶).

1.5 Cuprato de litio

En los últimos años se ha investigado ampliamente la alta capacidad de sorción y la selectividad al CO₂ de varios cerámicos, en donde el cuprato de litio (Li₂CuO₂) ha presentando buenas características de captura y estabilidad en un amplio intervalo de temperatura (Figura 1.6).

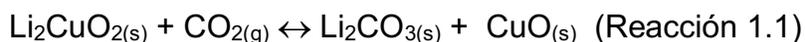
Figura 1.6 Capacidad teórica máxima de captura en mmol/g para algunos cerámicos alcalinos y el intervalo de temperatura en el cual capturan CO₂ (¹⁷).

La determinación de la estructura cristalina del cuprato de litio (Li₂CuO₂) fue realizada por Hoppe y Rick en 1970 (¹⁸), donde el cuprato de litio presenta una fase ortorrómbica con los siguientes parámetros de red $a=3.655 \text{ \AA}$, $b=2.860 \text{ \AA}$, $c=9.377 \text{ \AA}$ y $Z=2$, constituida por cadenas unidimensionales de unidades planares

cuadradas de CuO_4 unidas por los bordes (Figura 1.7), los iones litio están localizados entre las cadenas, y dada la gran cantidad de átomos de litio puede facilitar la capacidad de interacción.

Figura 1.7 Estructura del cuprato de litio. Los átomos de litio están en color morado, los de cobre en naranja y los de oxígeno en rojo.

Recientemente, se ha reportado que el cuprato es capaz de capturar CO_2 en un amplio intervalo de temperaturas (200-700 °C). El primer reporte de este proceso de captura, donde se utilizó el cuprato de litio fue presentado por Palacios-Romero en el 2008 ⁽¹⁹⁾. En este estudio se hace un análisis termogravimétrico dinámico e isotérmico, en donde se propone la captura de CO_2 a través de la Reacción 1.1. La captura se debe a su estructura cristalina y la fácil difusión del litio intercrystalinamente. La captura teórica máxima del cuprato es de 9.11 mmol por gramo de cerámico o 0.401 g de CO_2/g de Li_2CuO_2 .



En experimentos posteriores se sintetizó el Li_2CuO_2 mediante el método de estado sólido a 680-685 °C en aire con velocidades de enfriamiento superiores a 5.4 °C/s, donde puede adsorber 40.2 % en masa de CO_2 (Figura 1.8). Ese valor es

coherente con el valor máximo (40.2 %) de adsorción de CO₂ estimado a partir de la reacción entre el Li₂CuO₂ y CO₂. Posteriormente, se comparó al Li₂CuO₂ con otros cerámicos, encontrando que compite bien a altas temperaturas con cerámicos como los silicatos de litio ⁽²⁰⁾.

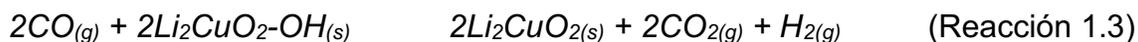
Figura 1.8 Aumento de la masa de Li₂CuO₂ en función de la temperatura por la captura de CO₂ ⁽²¹⁾.

Además de las características mencionadas anteriormente, el Li₂CuO₂ es capaz de capturar CO₂ a temperaturas moderadas, utilizando vapor de agua en el flujo del gas. Si se utiliza nitrógeno como gas acarreador, se evidencia que este cerámico atrapa agua física y químicamente, produciendo hidróxido de litio (LiOH) superficial (Reacción 1.2) ⁽²²⁾.



Por otra parte, cuando el CO₂ está simultáneamente con en el vapor de agua (H₂O), el Li₂CuO₂ continúa sorbiendo agua al igual que en el caso anterior, pero en esta ocasión también se sorbe el CO₂, ya que la presencia del vapor de agua favorece la quimisorción entre 30 y 80 °C. Se han reportado capturas de 6.7 mmoles de CO₂ por gramo de cerámico a 80 °C ⁽²²⁾. También se estudió al

Li_2CuO_2 como material bifuncional: actuando como catalizador y captor de CO_2 proveniente del proceso de oxidación del CO (Reacción 1.1 y 1.3). Ambos procesos se producen en presencia o ausencia de oxígeno y siguen el mecanismo de reacción de Mars-Van Krevelen ⁽²³⁾.



Uno de los trabajos más recientes muestra el comportamiento del Li_2CuO_2 bajo diferentes presiones parciales de CO_2 y O_2 (Figura 1.9). Los resultados mostraron que el uso de una presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) baja, de entre 0.05 y 0.2 no impacta en la quimisorción final de CO_2 , en comparación con el uso de una $P_{\text{CO}_2}=1$. Además, cuando se añade oxígeno al flujo (P_{O_2} entre 0.03 y 0.2) la quimisorción de CO_2 presenta las siguientes modificaciones ⁽²⁴⁾:

- 1) La quimisorción de CO_2 se produce a temperaturas más bajas.
- 2) Se mejora la cinética de carbonatación.
- 3) El material es capaz de realizar ciclos de carbonatación-descarbonatación de CO_2 .

Los valores cinéticos (κ , constante de la velocidad de la reacción) y de la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) confirmaron que la carbonatación de CO_2 se incrementa significativamente con la adición de oxígeno. Durante el proceso de descarbonatación, la reincorporación parcial del litio, a la fase del Li_2CuO_2 , produce Li_3CuO_4 , lo que implica una oxidación parcial del cobre, que debe ser inducida por la presión parcial del oxígeno. Sin embargo, cuando se produce una descarbonatación total, el Li_2CuO_2 se recupera totalmente ⁽²⁴⁾.

Figura 1.9 Esquema del comportamiento del Li_2CuO_2 bajo diferentes presiones parciales de CO_2 y O_2 en función de la temperatura ⁽²⁴⁾.

1.6 Reformado de metano con vapor de agua

El proceso industrial por el cual se obtiene principalmente la producción de hidrógeno (48 %), vía gas de síntesis, es a través del reformado de metano con vapor de agua (Reacción 1.4). Esta reacción es altamente endotérmica y requiere de un exceso de vapor súper calentado, con el objetivo de inhibir la deposición de carbono en los catalizadores de níquel que son comercialmente utilizados ⁽²⁵⁾.



La reacción debe de llevarse a cabo a muy altas temperaturas ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) y con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$, para obtener buenos rendimientos. Esto ocasiona que en el proceso de combustión se produzca una gran cantidad de gases contaminantes, como: NO_x , SO_x , CO y CO_2 ⁽²⁶⁾.

Los altos costos del reformado de metano con vapor de agua, asociados a los gases contaminantes que se producen de este proceso, motivaron a la investigación en rutas diferentes para la transformación de metano en productos

de valor agregado como la producción de H₂ de alta pureza y gas de síntesis con la relación estequiométrica adecuada (H₂/CO = 2).

1.7 Producción de hidrógeno por medio del proceso de reformado con vapor por sorción mejorada

La investigación y el desarrollo de energías renovables y limpias es muy importante, donde la producción de hidrógeno puede convertirse en parte de esta solución, así mismo poder reducir la producción de CO₂ durante este proceso. En las últimas décadas, se han llevado a cabo extensos estudios sobre nuevos sistemas para la producción de hidrógeno como el proceso de reformado con vapor mejorado por sorción (Sorption-enhanced steam reforming process por sus siglas en inglés SERP), con eliminación in-situ de CO₂ para producir hidrógeno de alta pureza y un aumento de la conversión de hidrocarburos ⁽²⁷⁾. En general, el concepto SERP se puede lograr por diferentes tipos de configuraciones de reactores que incluyen: a) un reactor de lecho fluidizado interconectado, b) un reactor de lecho fijo alternante o c) un reactor rotativo.

En la Figura 1.10 se muestra el sistema de producción de hidrógeno de alta pureza a partir de glicerol, mediante nuevos reactores de lecho móvil sin cambiar periódicamente los gases de alimentación. El H₂ se obtiene entre 500 y 600 °C y presenta eficiencias mayores al 90 % de H₂ de alta pureza, durante un tiempo de operación de 60 minutos, en donde se producen pequeñas cantidades de CO₂, CH₄ y CO. La regeneración simultánea del catalizador y sorbente se realiza a 900 °C con una mezcla de gases de nitrógeno y vapor de agua ⁽²⁸⁾.

Figura 1.10 Sistema de producción de hidrógeno de alta pureza a partir de reformado de glicerol con vapor y sorción mejorada de CO₂ que integra la eliminación de CO₂ in-situ.

En el reactor de reformado la oxidación, el reformado con vapor, el desplazamiento agua-gas y la eliminación in situ de CO₂ se combinaron y se llevan a cabo entre 500 y 600 °C con una relación de sorbente y catalizador de 1.5 - 3.0 utilizando NiO/NiAl₂O₄ y utilizando óxido de calcio (CaO) como sorbente. La regeneración del sorbente, la oxidación del catalizador y la combustión del coque se lleva a cabo a 900 °C en el reactor de aire.

En un sistema de producción continua de hidrógeno de alta pureza, la producción de hidrógeno no se detiene para generar nuevamente el catalizador y el sorbente (Figura 1.11). Sin embargo, una dificultad para integrar estos pasos de reacción en un proceso único e integrado en estos sistemas implica seleccionar las condiciones adecuadas en las que se puede llevar a cabo todos los procesos. Los elementos clave para un SERP exitoso es la elección de sorbentes de CO₂ a altas temperaturas.



Figura 1.11. Sistema de producción de hidrógeno de alta pureza a partir de reformado de glicerol con vapor en bucle químico con sorción mejorada de CO₂, que integra la remoción de CO₂ in-situ.

Los sorbentes deseados para el proceso de reformado con vapor de agua mejorado por sorción deben ser capaces de reaccionar rápidamente para obtener la máxima capacidad de captura, tener una alta capacidad de avance y desorción durante las temperaturas de regeneración en el proceso SERP para la producción de H₂. No sólo debe de mantener una alta capacidad de captura de CO₂ y estabilidad después de realizar cierto número de ciclos, sino que también debe de mantener una resistencia mecánica adecuada. Se deben tener requisitos adicionales para el sorbente ⁽²⁹⁾:

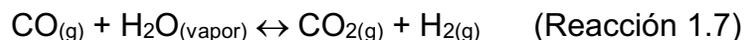
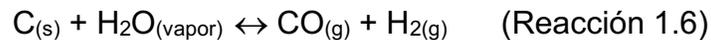
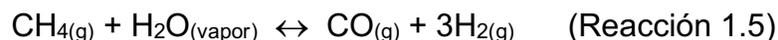
- 1) Distribución adecuada del tamaño de los poros, gran volumen de poro y sitios activos para los sorbatos.
- 2) Alta selectividad y capacidad para la adsorción de CO₂ a la temperatura de operación.

- 3) Cinética de adsorción/desorción adecuada, estabilidad de la capacidad de adsorción y resistencia mecánica del sorbente a varios ciclos expuesto a altas temperaturas y presiones.

Los sorbentes sólidos deben ser caracterizados para comprender la composición química, estructura cristalográfica, propiedades mecánicas y de superficie así como las funciones de distribución de energía, forma y tamaño de los poros dentro de los materiales. Estos parámetros influyen en la carbonatación del sorbente, así como en el proceso de regeneración para el proceso de reformado con vapor mejorado por sorción ⁽³⁰⁾.

1.8 Producción de gas de síntesis

La producción industrial de CO y las cantidades iniciales de hidrógeno (H₂) se producen en dos procesos principales: el primero es el reformado de metano con vapor de agua (H₂O), indicado en la Reacción 1.5, el segundo método es la gasificación con carbón, que se muestra en la Reacción 1.6, y en menor medida por su cinética lenta (dependencia de la temperatura) la reacción de desplazamiento agua-gas mostrada en la Reacción 1.7.



La reacción de gasificación, que se muestra en la Reacción 1.6 es endotérmica ($\Delta H=131 \text{ kJ/mol}$) ⁽³¹⁾. El reformado de metano con vapor se puede describir como la mezcla de exceso de vapor con una corriente de metano para producir CO e hidrógeno gaseoso; mientras que la gasificación por vapor, incorpora carbón y vapor para producir menores cantidades de hidrógeno por cada carbón gasificado

(³⁰). La reacción de reformado con vapor se realiza a temperaturas superiores a 700 °C, donde la reacción es espontánea (³²). Este método es actualmente el más económico (en los E. U.) para producir hidrógeno debido al bajo precio del gas natural, mientras que también brinda la mayor proporción de H₂/CO en comparación con los hidrocarburos y el carbón. El proceso de producción de CO y H₂ y por ende la posterior producción de CO₂ se ejemplifica en la Figura 1.12.

Figura 1.12 Ilustración que muestra el proceso general de conversión de metano a CO₂ y H₂ en un catalizador metálico soportado (³³).

1.9 Reacción de desplazamiento agua-gas (WGS)

La reacción de desplazamiento agua-gas, es uno de los procesos principales en la producción de H₂ para celdas de combustible. Por lo tanto, está relacionado con la búsqueda y mejora de fuentes de energía limpias y renovables. La reacción debe ser promovida por la temperatura y un catalizador conveniente. Los metales solos han demostrado ser malos catalizadores de la reacción WGS. Esto proviene de la alta barrera observada para la disociación de H₂O en la superficie plana, rugosa o incluso como nanopartículas (NP). Por otro lado, los óxidos reducibles como el óxido de cerio (CeO₂) o el óxido de titanio (TiO₂) son capaces de disociar al H₂O fácilmente cuando están parcialmente reducidos y en consecuencia las especies Ce³⁺ o Ti³⁺ están presentes en el sistema. Sin embargo, los óxidos reducibles por

sí solos no son activos para la reacción de WGS; la razón proviene de los intermediarios altamente estables (formiatos, carbonatos, etc.) que generalmente se forman en una mezcla de H₂O y CO ⁽³⁴⁾. Esos productos intermediarios son tan estables que es muy difícil que el sistema evolucione hacia productos y la reacción se detenga. Podría decirse entonces, que el catalizador de WGS es un catalizador multifuncional en el que el papel del óxido reducido es disociar el agua y la función del metal es adsorber CO y formar intermediarios menos estables en la interfaz.

La tendencia en la producción de hidrógeno se está moviendo hacia metales preciosos y soportes de óxidos de tierras raras para catalizadores de WGS. Se han realizado estudios que muestran que la adición de dopantes o una combinación de múltiples metales como soporte crean defectos en la estructura y las vacantes de oxígeno en las que se encuentran los catalizadores de metales puros y altamente dispersos, permite la adsorción de reactivos y facilita la reacción de WGS. Debido a que la reacción de WGS es exotérmica sólo se pueden alcanzar conversiones bajas a altas temperaturas ⁽³⁵⁾.

En este contexto, la reacción de desplazamiento de agua-gas parece poseer algunas características importantes para la producción de hidrógeno ^(36 y 37). En general, la reacción de WGS se ha utilizado en diferentes procesos de reformado o gasificación ^(38, 39 y 40), donde se usa para disminuir el CO en gas de síntesis (CO + H₂), aumentando la concentración de hidrógeno aunque la concentración de CO₂ también aumenta. Además, las cinéticas de reacción de WGS son rápidas a altas temperaturas, a pesar de su bajo equilibrio químico. Termodinámicamente, la reacción de desplazamiento agua-gas es un proceso de reacción exotérmica (Reacción 1.8), donde se ha comprobado que los catalizadores requieren la presencia de vacantes de oxígeno, actividad en la disociación del agua y baja fuerza de adsorción de CO ⁽⁴¹⁾. Sobre la base de estos requisitos, se han propuesto diferentes compuestos basados en elementos como posibles catalizadores para esta reacción; hierro ^(42, 43 y 43), oro ^(45 y 46), zinc ^(47 y 48), cerio ^(49 y 50), calcio ⁽⁵¹⁾ y cobre ^(52, 53 y 54) entre otros.



Específicamente, se han utilizado materiales que contienen cobre con diferentes composiciones químicas para la reacción de WGS (⁵⁵). Dos ejemplos de este tipo de catalizadores son el depósito de Cu sobre los soportes de Ce(La)O₂ (⁵²) y los hidróxidos de doble capa que contienen Cu (^{52, 53, 53 y 55}). En estos casos, el cobre ha demostrado su capacidad para actuar como catalizador en la reacción de desplazamiento de agua-gas a temperaturas moderadas.

Por otro lado, la reacción de desplazamiento agua-gas mejorado por sorción (por sus siglas en inglés SE-WGS) implica la combinación de dos reacciones; i) un proceso catalítico, como la reacción de WGS (producción de H₂) y ii) la separación selectiva (sorción de CO₂ en el mismo reactor) en un solo paso. (^{56 y 57}). En este contexto algunos artículos han propuesto el posible uso de cerámicas alcalinas o alcalinotérreas y diferentes catalizadores específicos para estos procesos, por ejemplo; Li₂ZrO₃, Na₂ZrO₃, CaO, CaO-Mg o Li₄SiO₄ ya que para que sean funcionales se necesitan grandes cantidades de ellos y altas temperaturas 500-600 °C, además de su cinética de sorción lenta; los catalizadores son un elemento clave para un proceso SE-WGS exitoso, y la selección de sorbentes de CO₂ adecuados a altas temperaturas mejora su rendimiento para hacer que el proceso sea favorable para aplicaciones industriales (^{58, 59, 60 y 61}). Al mismo tiempo, se ha comprobado que algunas cerámicas alcalinas pueden funcionar como cerámicas bifuncionales para la captura de CO₂ con un proceso catalítico previo como la oxidación de CO (^{22 y 62}) y el reformado en seco del metano (⁶³). Donde el cuprato de litio (Li₂CuO₂) ha mostrado excelentes propiedades de captura de CO₂ y catalíticas (oxidando al CO y produciendo CO₂ para su posterior captura en un amplio intervalo de temperatura 300-800 °C para estos dos procesos). Otro aspecto importante para resaltar es que el Li₂CuO₂ comienza a reaccionar con el CO₂ a temperaturas más bajas (160 °C) que cualquier otra cerámica de litio, que generalmente comienza a reaccionar con el CO₂ en torno a 400-450 °C, además que el cobre es mucho más barato, es un 31 % en peso más

liviano que el circonio (elemento utilizado también como material bifuncional), además puede tener varias ventajas: como su cinética rápida, estabilidad química, ya que el cuprato de litio posee una de las mejores capacidades teóricas de quimisorción de CO₂ por gramo de cerámica (0.401 gCO₂/gCerámico) ^(19, 20 y 23), y por lo tanto, podría ser posible utilizar este cerámico para la producción de H₂ de alta pureza a partir de gas de síntesis, en donde el cobre proporciona la actividad catalítica para llevar a cabo la reacción de WGS ⁽²²⁾.

1.10 Justificación de la investigación

El desarrollo de energías nuevas y limpias es muy importante en México y el mundo, y la producción de hidrógeno podría convertirse en parte de esta solución. Por tal motivo, en este trabajo de tesis se estudia la posibilidad de utilizar materiales cerámicos alcalinos en la reacción de WGS y ofrecer así alternativas nuevas y prácticas en comparación con las ya existentes. El cuprato de litio ha demostrado tener alta capacidad de captura del CO₂ en un intervalo de temperatura amplio (200-800 °C), además de que la presencia del cobre en su composición química puede proporcionar la capacidad de actuar como catalizador en la reacción de desplazamiento agua-gas. Estas propiedades implican la combinación de dos reacciones: i) un proceso catalítico (oxidación del CO acompañado por la producción de H₂) y ii) la separación selectiva (quimisorción del CO₂) en un solo paso, teniendo ventajas por su cinética rápida, estabilidad térmica y la bifuncionalidad de este cerámico.

1.11 Hipótesis de investigación

El uso de un cerámico alcalino con base en cobre, como lo es el cuprato de litio (Li_2CuO_2), permitirá a través de la reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS por sus siglas en inglés) transformar dos gases de efecto invernadero (CO y vapor de H_2O) en un producto de alto valor agregado, hidrógeno de alta pureza. Esto será posible debido a la capacidad que presenta el Li_2CuO_2 para actuar como material multifuncional: 1) adsorbente de agua a bajas temperaturas, 2) catalizador en la reacción de WGS y 3) captor de CO_2 en un intervalo de temperatura moderada (200-500 °C). La producción de hidrógeno de alta pureza será en función de la forma en la que se realice la adsorción de agua y la posterior reacción de WGS (consecutivo o simultáneo), de la temperatura y del tiempo de reacción.

1.12 Objetivos

1.12.1 General

Estudiar la producción y purificación de hidrógeno en un intervalo de temperatura moderada (200-500 °C) mediante la reacción de desplazamiento agua-gas utilizando el cuprato de litio (Li_2CuO_2) como material bifuncional.

1.12.2 Específicos

- Sintetizar y caracterizar estructuralmente y microestructuralmente al Li_2CuO_2 .
- Evaluar el proceso de hidroxilación del Li_2CuO_2 a bajas temperaturas.
- Evaluar la producción de hidrógeno por medio de dos procesos diferentes:

- a) Por medio de un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación.
 - b) Por medio de un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación.
- Evaluar la ciclabilidad en ambos procesos (consecutivo y simultáneo) en ausencia y presencia de oxígeno (O₂).

2. Metodología

2.1 Método de síntesis

La síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2) se llevó a cabo por el método de reacción en estado sólido usando cantidades estequiométricas de los agentes precursores: óxido de cobre (CuO , Meyer, 97 %) y óxido de litio (Li_2O , Aldrich, 99 % de pureza). La mezcla se preparó considerando un exceso del 25 % en peso del precursor de litio, con el objetivo de compensar las posibles pérdidas de litio ocasionadas por la sublimación durante la etapa de calcinación ⁽²³⁾, y la posible hidratación o carbonatación de este reactivo en contacto con el medio ambiente ⁽⁴⁾. Primero, los reactivos se molieron y se colocaron en un crisol para posteriormente someterlos a calcinación en una mufla (Thermolyne 48000 Furnance, con controlador digital de temperatura programable ± 3 °C) durante 6 horas a 800 °C en atmósfera de aire.

Después de la etapa de calcinación, el sólido obtenido se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y de apariencia uniforme. Siguiendo la metodología descrita se sinterizaron 3 lotes del cuprato de litio, que fueron mezclados en un único lote para su uso a lo largo de todo el estudio

2.2 Caracterización

La caracterización del cuprato de litio se realizó a nivel estructural por medio de:

- 1) Difracción de rayos X (DRX).
- 2) Adsorción-desorción de nitrógeno (N_2).
- 3) Análisis termogravimétricos (TGA por sus siglas en inglés).
- 4) Espectroscopía infrarroja (FTIR por sus siglas en inglés).
- 5) Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

Los métodos de caracterización se describen a continuación.

2.3 Difracción de rayos X

La difracción es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales. Las nubes electrónicas de los átomos que los componen dispersando la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas de ellas los rayos dispersados están completamente en fase, reforzándose uno a otro y aumentando notablemente su intensidad, emergiendo de esta manera del cristal, un haz intenso llamado haz difractado.

Las direcciones privilegiadas en las que se producen haces difractados en un cristal pueden conocerse aplicando la Ley de Brägg, que permite conocer en cuáles direcciones un cristal difractará los rayos X.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda (Ecuación 2.1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}(\sin\theta) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que se forma entre el haz difractado y el haz incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos difractantes ⁽⁶⁴⁾.

La técnica de difracción de rayos X por el método de polvos se aplica para la determinación de la estructura cristalina de un material o de mezclas cristalinas, donde cada fase cristalina produce un difractograma o patrón de difracción de rayos X, que es un conjunto de puntos a distinta intensidad y posición o ángulo de Brägg (θ). Las características de cada fase cristalina se encuentran registradas en una base de datos de la International Centre for Diffraction Data y son utilizadas para comparar e identificar las fases cristalinas que componen a un sólido. Las intensidades de los picos de difracción dependen del factor de estructura, que varían dependiendo del tiempo, método de preparación de la muestra,

orientaciones preferenciales del cristal, el difractómetro y las condiciones que este utilice en la toma de datos.

Para esta investigación se utilizó un difractómetro (Siemens D5000) con una lámpara de molibdeno ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$) con un voltaje de 34 KV y una corriente de 30 mA. Los patrones de difracción fueron registrados en un intervalo de 2θ entre 15 y 80° con un paso de 0.02° y las fases cristalinas presentes fueron identificadas por medio del programa Match 3.

2.4 Método de adsorción-desorción de nitrógeno (N_2)

La adsorción-desorción de nitrógeno es un método utilizado ampliamente para la obtención de las características texturales de sólidos. Entre ellas, el área superficial (S_{BET}), el diámetro (D_p) y volumen (V_p) de los poros. En este caso se considera al nitrógeno como el mejor adsorbato para el análisis del tamaño de poro en los materiales constituidos por mesoporosos. El espesor de las multicapas de nitrógeno adsorbidos es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes, aunado a que en el mismo análisis es posible determinar el tamaño de poro y realizar el cálculo del área superficial.

El fundamento básicos de la técnica analítica se basa en someter una muestra a vacío, con calentamiento o sin él, para limpiar la superficie de partículas sólidas y gases adsorbidos físicamente. Posteriormente, la muestra es enfriada a temperatura criogénica (77 K) y luego expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de un gas de análisis (Ar, N_2 , CO_2), de manera que cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual la adsorción se equilibra queda registrada y, aplicando las leyes de los gases ideales es posible determinar la cantidad de gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés).

A medida que la adsorción avanza, el espesor de la monocapa adsorbida aumenta, entonces los poros existentes en la superficie se llenan rápidamente a través de la formación de multicapas de moléculas adsorbidas, quedando entonces la superficie libre (cubierta en su totalidad), finalizando con el llenado de los poros de mayor tamaño. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis.

La desorción comienza a medida que la presión se reduce, esto con lleva a la liberación de las moléculas adsorbidas y al igual que en la fase de adsorción, la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas dependiendo de las características del equipo. Al terminar el análisis se registran dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción-desorción mediante la construcción de isotermas que brindan mucha información sobre las características superficiales del material analizado ⁽⁶⁵⁾.

2.5 Método para determinación de área superficial específica

El área superficial específica (S_{BET}) de un sólido es un parámetro que está estrechamente vinculado a su microestructura, así que de manera experimental se encuentra ligada al concepto de monocapa orientada, que fue formulada por Langmuir. Es necesaria una capa de moléculas o átomos que recubran toda la superficie del sólido que se encuentra expuesta al exterior, de esta manera, si se determina la cantidad de adsorbato necesario para completar una monocapa, es posible determinar la magnitud del área superficial específica del sólido cubierta por los átomos o moléculas. De manera práctica, esto se realiza con una quimisorción produciendo una isoterma de adsorción tipo I, en la que la parte final plana de dicha isoterma proporciona el volumen adsorbido en la monocapa. Sin embargo, para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera, es necesario utilizar un fenómeno con menor interacción sorbente-adsorbato que la quimisorción, como es el caso de la fisorción, que además se presenta en todo tipo de sólidos.

Para poder extender los postulados de la isoterma de Langmuir, se utiliza la ecuación propuesta en conjunto por Brunauer, Emmett y Teller, conocida como la ecuación BET ⁽⁶⁶⁾. Está basada en la consideración que las fuerzas de Van der Waals como las únicas presentes en el proceso de adsorción. Debido a que las fuerzas son de naturaleza física, hacen que la ecuación de BET es únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física; incluyendo en ella todos los casos donde los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con la superficie, sin que tenga lugar la compartición electrónica. Es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula. Los autores dirigen el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida.

La ecuación que presenta Brunauer en su libro es la Ecuación 2.2:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Donde se relaciona a:

la presión (P)

la presión de saturación del adsorbato (P_0)

el volumen de gas (V)

el volumen correspondiente a la monocapa V_m ($\frac{cm^3}{g}$)

la constante relacionada con la entalpía de adsorción C

Al representar gráficamente $\frac{P}{V(P_0-P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ se obtiene una línea recta de pendiente positiva, a partir de la cual se deducirán los correspondientes valores de V_m y C ⁽⁶⁵⁾.

La medición de la superficie S_{BET} ($\frac{m^2}{g}$) implica la determinación de la cantidad de gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2) requerido para formar una capa de un

espesor mono molecular sobre la superficie de la muestra a una temperatura criogénica. El área superficial específica de la muestra se calcula utilizando el volumen de gas adsorbido y el diámetro promedio de la molécula de gas usada como adsorbato, como se muestra en la Ecuación 2.3.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{22414} \times 10^{-20} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Donde N_A es el número de Avogadro, a_m (\AA^2) es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.2\AA^2).

La representación más común para representar el equilibrio de adsorción de un sistema adsorbente-adsorbato es una isoterma de adsorción, la cuál expresa la relación existente entre la cantidad adsorbida y la presión de un gas, a una temperatura dada. La Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) propuso seis tipos de isotermas de adsorción (Figura 2.)

Figura 2.1 Tipos de isotermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC.

- Isoterma tipo I. Es la isoterma de Langmuir, representa la presencia de microporos que son llenados al adsorberse el adsorbente.
- Isoterma tipo II. Indica la adsorción por multicapa, descrito en la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller. Este tipo de isoterma sugiere la presencia de superficies macroporosas.
- Isoterma tipo III. Representa superficies no porosas que interactúan débilmente con las moléculas del adsorbato.
- Isoterma tipo IV. Este tipo de isoterma presenta una curvatura de histéresis, es decir, la isoterma de adsorción y desorción son diferentes.
- Isoterma tipo V. Es similar a la isoterma tipo IV, sin embargo, la interacción entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato es débil.
- Isoterma tipo VI. Es una isoterma de adsorción escalonada. Los escalones sugieren transiciones de fase por parte del adsorbato en la superficie del sólido al completarse cada capa molecular formada. También puede deberse a la adsorción preferencial en diferentes caras cristalinas del sólido (67).

El área superficial del cuprato de litio fue determinado en una celda de cuarzo. La muestra fue previamente desgasificada, por un periodo de 20 horas a temperatura ambiente y posteriormente colocada en el equipo Bel-Japan modelo Minisorb II a una temperatura de 77 K para el análisis volumétrico. El equipo cuenta con un celda de medición de volumen muerto en tiempo real (Patente Bel-Japan), para mejores ajustes en la determinación de la adsorción-desorción de nitrógeno (N₂).

En donde la precisión de la medición del área superficial está dada (Figura 2.2):

Modo de alta precisión

Resolución: 0.01 m²

Superficie total: 1 m² ± 1.5 %

10 m² ± 0.4 %

Figura 2.2 Reproducibilidad del equipo BELSORP-mini II

2.6 Análisis termogravimétrico

Este tipo de análisis determina el cambio en la masa de un material como función de la temperatura o del tiempo, dando como resultado un termograma. La medida de la variación de la masa de una muestra puede ser una pérdida o una ganancia cuando esta se somete a condiciones dinámicas o isotérmicas en una atmósfera controlada. Esta técnica puede caracterizar materiales que presentan una pérdida o ganancia de peso debido a diferentes procesos: la descomposición, oxidación o deshidratación ⁽⁶⁹⁾.

El cuprato de litio (Li_2CuO_2) fue evaluado por este método a altas y bajas temperaturas:

- Para determinar el efecto del agua en la producción de hidrógeno (H_2) por medio de la reacción de desplazamiento de agua-gas modificada (WGS por sus siglas en inglés) se utilizó el equipo TGA Q 5000 SA, TA Instruments, realizando isotermas a 80 °C, en un intervalo de 20 a 80 % de humedad

relativa (HR), con un flujo total de 100 mL/min compuesto por N₂ y vapor de agua, según fue el caso.

- Posteriormente, los productos sólidos se caracterizaron por pruebas de descomposición termogravimétricas, utilizando el equipo Hi-Res TGA Q 500, TA Instruments, con una atmósfera inerte de N₂ con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min desde 30 hasta 550 °C utilizando un flujo total de 60 mL/min.

2.7 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica de absorción de luz que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético que permite identificar los diferentes modo de vibración en los grupos funcionales presentes en la composición de una muestra.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la irradiada aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez, ya que en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz (con todas las longitudes de onda) a través de un interferómetro, después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier en la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva). Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, aumentando la sensibilidad del análisis (⁷⁰).

Los equipos pueden tener una configuración de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés), la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

Para analizar las muestras en este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Bruker modelo ALPHA con ATR. Las muestras sólidas se colocaron sobre el cristal sin diluir y se realizó la lectura en un intervalo de 4000 - 500 cm^{-1} , realizando 16 escaneos en cada muestra.

2.8 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido MEB (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy importante ya que se utiliza para obtener una serie de características microscópicas en los materiales. En contraposición óptica, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto y tiene una gran profundidad de campo, la cual permite se enfoque a la vez una región amplia de la muestra (⁷¹).

Los electrones que son conducidos a la muestra a través de la columna, dando como resultado varias interacciones simultáneas, en donde un sistema de detección se encarga de coleccionar distintas señales. Entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los

rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies (⁷²).

Para este trabajo se utilizó el microscopio JEOL modelo JSM-6701F. La morfología de las muestras y su tamaño de partícula se determinaron mediante los electrones secundarios. Debido a que los cerámicos utilizados no son conductores se colocaron sobre el portamuestras con cinta de grafito para darle propiedades conductoras al momento del análisis.

2.9 Estudio de la producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento agua-gas

Para este estudio se realizaron varios experimentos catalíticos:

- Con base en los resultados termogravimétricos en presencia de agua, se decidió prehidroxilar al Li_2CuO_2 a 80 °C y 80 % de humedad relativa (HR) para realizar pruebas dinámicas e isotérmicas en un reactor catalítico (Bel-Japan, modelo Bel-Rea) con 200 mg de muestra. En primer lugar, la muestra se calentó dinámicamente hasta 150 °C en una atmósfera saturada de N_2 para eliminar el agua fisisorbida en el cerámico. Posteriormente, el flujo de gas se cambió a CO (5 % en volumen equilibrado con N_2 , Praxair) y el cerámico se calentó dinámicamente hasta 550 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

La muestra hidroxilada de Li_2CuO_2 se analizó isotérmicamente a 200 y 250 °C. En ambos casos, la muestra se calentó a 15 °C/min hasta la temperatura correspondiente en N_2 y luego el gas de flujo se cambió a CO (5 %, equilibrado con N_2) y se mantuvo durante 3 horas. El curso de la reacción de desplazamiento de agua-gas modificada se siguió mediante el análisis de los productos gaseosos en un cromatógrafo de gases GC-2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-1000.

- Basados en los experimentos anteriores, el Li_2CuO_2 se probó como un material multifuncional para la reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS) siguiendo dos procedimientos experimentales diferentes: 1) un proceso consecutivo conformado por una etapa de hidroxilación del Li_2CuO_2 con H_2O seguida de la etapa catalítica en presencia de CO y 2) un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación, donde el CO y el H_2O son puestos en contacto con el cerámico alcalino al mismo tiempo. Todos los experimentos de hidroxilación y catalíticos se realizaron en un reactor catalítico (Hiden Analytical Couple to Humidifier), con las siguientes características: presión de hasta 1 bar, temperatura: ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{y}$ con un termopar tipo K. Se empleó un micro-reactor (celda de cuarzo, con dimensiones 631 x 400 x 475 mm) y se utilizaron las siguientes condiciones de trabajo:
- En el primer caso se hidroxilaron 200 mg de Li_2CuO_2 a $80\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un flujo de N_2 que contenía 5 % de vapor de agua (flujo total de 100 mL/min) durante 3 horas. Al finalizar la hidroxilación, la muestra fue sometida a un experimento dinámico de 80 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de CO (5 % en volumen equilibrado con N_2 , Praxair).

Posteriormente al ensayo dinámico, se realizaron diferentes experimentos isotérmicos entre 200 y $450\text{ }^\circ\text{C}$, con el objetivo de entender los procesos involucrados en cada región del intervalo de temperatura estudiado dinámicamente. Para dichos experimentos isotérmicos, la muestra previamente hidroxilada del Li_2CuO_2 (bajo el mismo procedimiento descrito en el ensayo dinámico), se calentó a $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura deseada en N_2 y posteriormente se cambió el flujo a CO (5 % en volumen, equilibrado con N_2) y se mantuvo durante 2 horas.

Adicionalmente se realizaron dos experimentos cíclicos diferentes. En el primer caso los experimentos cíclicos se realizaron como la descripción del

experimento isotérmico descrito anteriormente, eligiendo la mejor temperatura de producción de H₂ para realizar los cinco ciclos. En el segundo caso, después de cada proceso de reacción de desplazamiento agua gas (WGS) modificada, la muestra se calentó a 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo una mezcla de N₂:O₂ (P_{N₂}=0.97 y P_{O₂}=0.03) durante 30 minutos con el objetivo de regenerar la estructura cristalina del Li₂CuO₂. Al igual que en el experimento dinámico, el curso de los ciclos se siguieron a través de analizar la composición de los productos gaseosos en un espectrómetro de masa (Hiden).

- En el segundo caso el vapor de agua y el monóxido de carbono fueron mezclados previamente e introducidos simultáneamente al reactor catalítico. Inicialmente, se realizó un experimento dinámico con 200 mg de muestra desde 40 hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min con un flujo de CO-H₂O (50 - 50 %). Se seleccionó la mejor temperatura de producción de hidrógeno y se varió la temperatura del vaporizador entre 30 y 40 °C para realizar experimentos dinámicos desde 40 hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min manteniendo el flujo simultáneo de CO-H₂O (50 - 50 %).

Después el Li₂CuO₂ se analizó isotérmicamente a 310 °C. Para ello, la muestra se calentó a 10 °C/min hasta la temperatura correspondiente con un flujo de N₂, después se cambió a un flujo simultáneo de CO-H₂O (50 - 50 %) con una temperatura del vaporizador de 35 °C durante 2 horas.

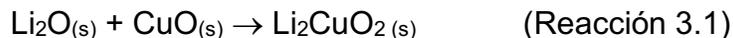
Finalmente, se realizaron dos experimentos cíclicos diferentes. En el primer estudió los experimentos cíclicos se realizaron como la descripción del experimento isotérmico anterior, realizando cinco ciclos con flujo simultáneo de CO-H₂O. En el segundo estudió, después de cada proceso de reacción de desplazamiento agua gas (WGS) modificada, la muestra se calentó a 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una mezcla de N₂:O₂ (P_{N₂}=0.97 y P_{O₂}=0.03) ⁽²⁴⁾ y se mantuvo la temperatura durante 30

minutos con el objetivo de regenerar la estructura cristalina del Li_2CuO_2 . El curso de todas las reacciones se siguió a través de la composición de los productos gaseosos en un espectrómetro de masa (Hiden). Posterior a las pruebas catalíticas, se obtuvieron los patrones de DRX para el Li_2CuO_2 original y de los productos obtenidos en las diferentes pruebas catalíticas. Los patrones de difracción se registraron en el intervalo de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con una velocidad de goniómetro de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$, utilizando un difractómetro Siemens D5000 acoplado a un ánodo de Mo ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$).

3. Resultados

3.1 Síntesis y caracterización

El cuprato de litio (Li_2CuO_2), se sintetizó mediante una reacción en estado sólido, utilizando óxido de litio y óxido cúprico (Reacción 3.1)



El cerámico fue caracterizado por difracción de rayos X, obteniéndose el difractograma de polvos correspondiente a la ficha del cuprato de litio (96-100-6074) con celda cristalina ortorrómbica constituida por cadenas unidimensionales de unidades planares cuadradas de CuO_4 unidas por los bordes y los iones litio localizados entre las cadenas. También se detectó una fase secundaria de óxido de cobre (CuO , 00-001-1117) que no reaccionó por completo con el óxido de litio debido a la sublimación de este. Aunque el remanente del CuO en la fase cristalina es mínima, no causará problemas durante los procesos de hidroxilación-captura a los que será sometido el Li_2CuO_2 debido a que el cobre (II) proporcionará actividad catalítica ⁽²²⁾ (Figura 3.1).

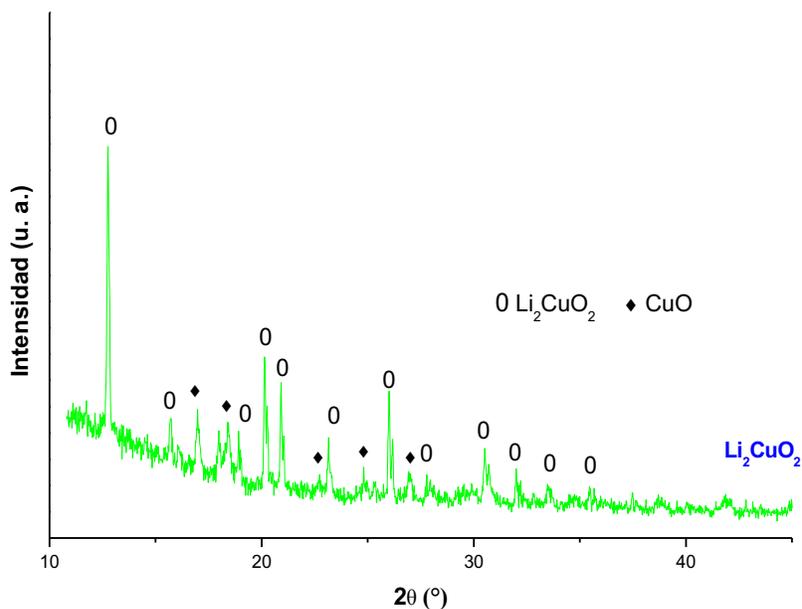


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X del Li_2CuO_2 obtenido por el método de síntesis de reacción en estado sólido.

La caracterización a nivel microestructural se realizó mediante la adsorción-desorción de nitrógeno (N_2) y se presenta en la Figura 3.2 la isoterma correspondiente. Esta isoterma presenta un volumen máximo adsorbido de N_2 igual a $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que su forma ajustada, de acuerdo con la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry (por sus siglas en inglés IUPAC) con una isoterma tipo II con histéresis tipo H3, correspondiente a materiales no porosos (⁶⁵).

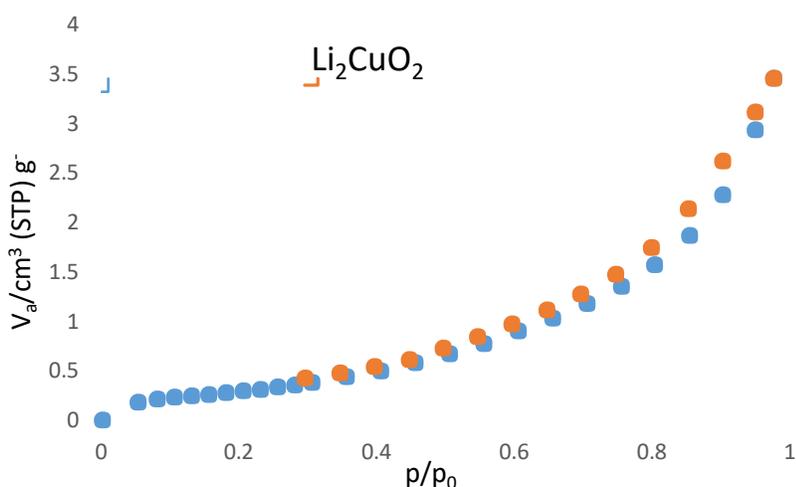


Figura 3.2. Curva de adsorción-desorción de N_2 del cuprato de litio.

Las características texturales se determinaron utilizando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (conocida como ecuación BET) (⁶⁶). En la tabla 3.1, se enlistan los resultados BET: volumen de la mono capa (V_m), área superficial específica ($a_{s, \text{BET}}$) y la constante relacionada con la entalpía de adsorción (C). El bajo valor del área superficial coincide con los valores obtenidos para materiales cerámicos sintetizados por medio del método de estado sólido

Tabla 3.1. Características texturales del cuprato de litio.

Material	V_m $\text{cm}^3 \text{ (STP) g}^{-1}$	$a_{s, \text{BET}}$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Tamaño de grano (μm)
Li_2CuO_2	0.287	1.25 ± 0.01	20 - 40

Para integrar la información microestructural que se tiene por la técnica adsorción-desorción de nitrógeno se realizó microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM) a la muestra sintetizada por estado sólido. En la Figura 3.3 se observan las micrografías a dos diferentes ampliaciones. En las micrografías se pueden observar diferentes tamaños de grano densas que crean aglomerados con tamaño promedio entre 20 y 40 μm con texturas planas y alargadas.

Figura 3.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra del Li_2CuO_2 sintetizada por estado sólido.

Con base en los resultados obtenidos de la caracterización estructural y microestructural del Li_2CuO_2 , se puede establecer que fue posible sintetizar al cerámico alcalino deseado a través del método de estado sólido, además de que sus características están de acuerdo al método empleado para la síntesis y son semejantes a los valores reportados en la literatura (¹⁹).

3.2 Hidroxilación del Li_2CuO_2

Posteriormente se realizaron pruebas de hidroxilación del cuprato de litio, variando la humedad relativa entre 20 y 80 % (HR). Además, para comprobar que el Li_2CuO_2 se hidrataba se realizaron análisis termogravimétricos de descomposición desde 30 hasta 500 $^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 3.4 se muestran las curvas isotérmicas del Li_2CuO_2 realizadas a 80 °C, con diferentes valores de humedad relativa (HR) entre 20 y 80 %, utilizando N_2 como gas acarreador y las correspondientes descomposiciones térmicas de los productos previamente hidroxilados. Inicialmente, todas las isoterma presentaron un doble comportamiento exponencial creciente durante 3 horas del experimento, que puede estar relacionado con dos procesos; hidratación e hidroxilación (Figura 3.4A) (23). Además, los incrementos de pesos finales se produjeron en función del tiempo y la humedad relativa, como se esperaría. Mientras que la isoterma con 20 % de HR sólo ganó un 7.1 % en peso, la isoterma realizada con 80 % de HR obtuvo un 41.2 % en peso de ganancia total. Estos resultados muestran una alta afinidad del Li_2CuO_2 con el agua, que es una característica importante para el posible proceso de reacción $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, que se desea probar en este trabajo.

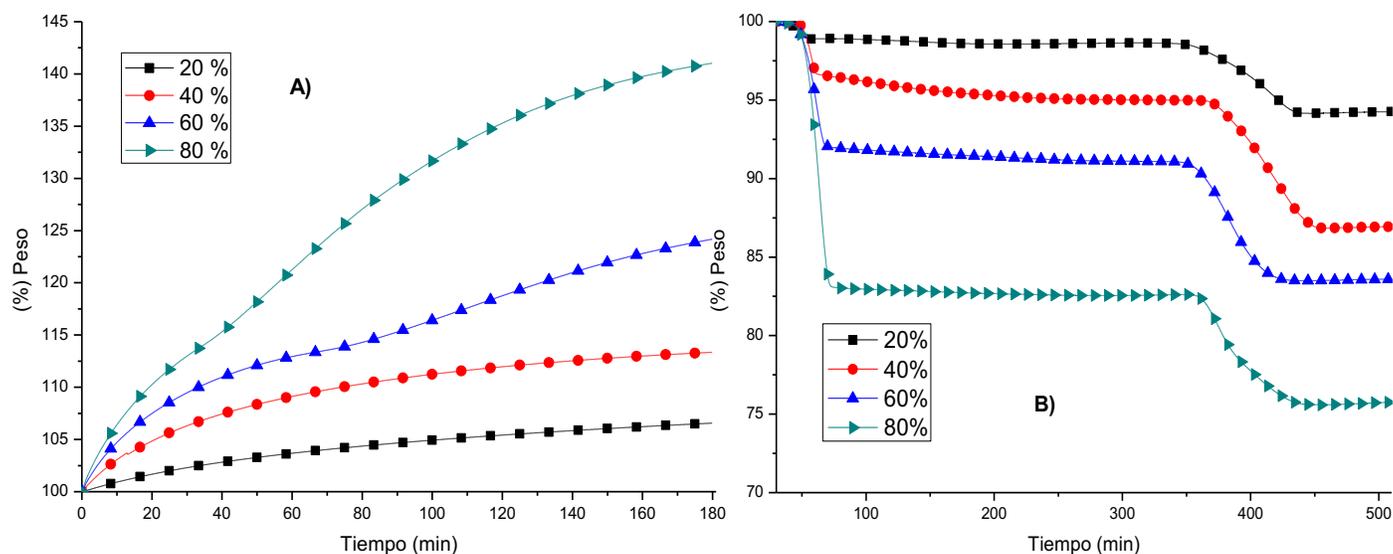


Figura 3.4. Perfiles isotérmicos (A) y termogravimétricos de descomposición (B) en atmósfera de N_2 para el H_2O sorbida en Li_2CuO_2 , variando los valores de humedad relativa (HR) entre 20 y 80 % a 80 °C.

Para verificar y cuantificar los procesos de hidratación e hidroxilación producidos en el Li_2CuO_2 , los productos isotérmicos se caracterizaron por análisis termogravimétricos entre 30 y 550 °C. Los termogramas de descomposición mostraron, en todos los casos, dos pérdidas de peso en 80 °C y entre 350 - 450 °C

(Figura 3.4B). La primera reducción de peso corresponde al proceso de deshidratación superficial, en donde la cantidad de agua evaporada aumentó en función de la humedad relativa utilizada para el proceso isotérmico. La pérdida de peso varió de 1.3 a 17.0 % en peso, en los productos isotérmicos obtenidos con 20 y 80 % HR, respectivamente. Posteriormente al seguir aumentando la temperatura, las muestras presentaron un proceso de deshidroxilación entre 350 y 450 °C. Este proceso resultó ser muy similar en todas las isotermas, independientemente de la humedad relativa. Sólo en el caso del 20 % de HR, la disminución de peso fue del 4.5 %, mientras que en todos los demás valores de humedad relativa (40 - 80 % HR) probados, el peso perdido fue de alrededor del 7-8 % en peso, lo cual refleja la misma tendencia en la pérdida de peso indicando que el proceso de deshidroxilación se lleva a cabo.

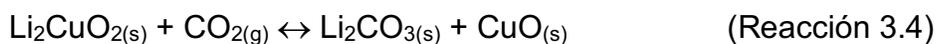
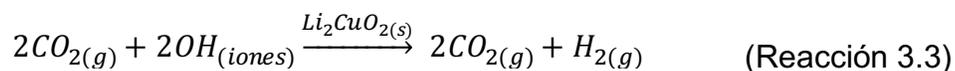
Debe señalarse que los incrementos de peso observados en la Figura 3.4A durante la hidroxilación del Li_2CuO_2 (Reacción 3.2) corresponde a eficiencias de reacción de entre 42.7 y 48.8 %. Por lo tanto, el proceso de hidroxilación de Li_2CuO_2 no sólo ocurre en la superficie de la partícula, sino que también debe considerarse una cierta reacción volumétrica.



3.3 Producción de hidrógeno por medio de desplazamiento químico de agua

Después de probar la hidroxilación del Li_2CuO_2 , se evaluó la producción catalítica de hidrógeno en este material, donde el cuprato de litio debe actuar como fuente de hidroxilos y como catalizador durante la producción de hidrógeno (Reacción 3.3). Además, hay que tener en cuenta dos factores: 1) el Li_2CuO_2 es capaz de atrapar el CO_2 químicamente (Reacción 3.4) en un amplio intervalo de temperaturas y presiones parciales ⁽²⁴⁾ y 2) el proceso de hidroxilación y carbonatación del Li_2CuO_2 produce CuO , que actúa como una especie catalítica

intermedia, aumentando la quimisorción de CO₂ en el cuprato de litio a bajas temperaturas (30-80 °C) (23).



3.3.1 Producción de hidrógeno por medio de un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación

Para la producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento agua-gas se siguieron dos rutas, la producción de hidrógeno por medio de un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación o a través de un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación. En el primer caso la muestra se hidroxiló para posteriormente llevar a cabo la reacción de WGS modificada, por medio de la oxidación de CO.

Se seleccionó la muestra prehidroxilada a 80 °C y 80 % HR (Figura 3.4) para realizar pruebas dinámicas e isotérmicas en un reactor catalítico, debido a que es una buena condición para obtener una superficie hidroxilada. Primero, la muestra se calentó dinámicamente hasta 150 °C en una atmósfera saturada de N₂, para eliminar el H₂O fisisorbida. Luego, el gas de flujo se cambió a CO (5 %, equilibrado con N₂) a la par que la muestra se calentó dinámicamente hasta 550 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, mateniendo la temperatura durante 2 horas.

La Figura 3.5 muestra la evolución de los gases en función de la temperatura para el consumo de CO y la producción de H₂ y CO₂. Es evidente que el hidrógeno se produjo entre 200 y 300 °C con un máximo en ~270 °C, intervalo de temperatura que está por debajo del proceso de deshidroxilación observado en los termogramas anteriores (Figura 3.4 B). Por lo tanto, la presencia de CO indujo la

deshidroxilación a temperaturas más bajas que las observadas en el experimento de descomposición de TG (350-450 °C) bajo flujo de N₂. Mientras que el CO se consume en un primer plano, el CO₂ se va produciendo alcanzando el máximo de producción aproximadamente a 190 °C, indicando que se está llevando a cabo la reacción WGS. A temperaturas más altas (T ≥ 300 °C), la quimisorción del CO₂ se activa parcialmente, produciendo Li₂CO₃, donde la producción de H₂ se hace más lenta y con menores eficiencias; mientras que la composición de CO en el flujo va recuperando su valor inicial. Por lo tanto, puede establecerse que el decaimiento de la reacción depende de la cantidad de hidroxilos (en forma de LiOH) presentes en el Li₂CuO₂, debido a que una vez que todos los hidroxilos han reaccionado con el CO, la formación de H₂ no es observada a pesar del aumento de temperatura en el sistema de reacción.

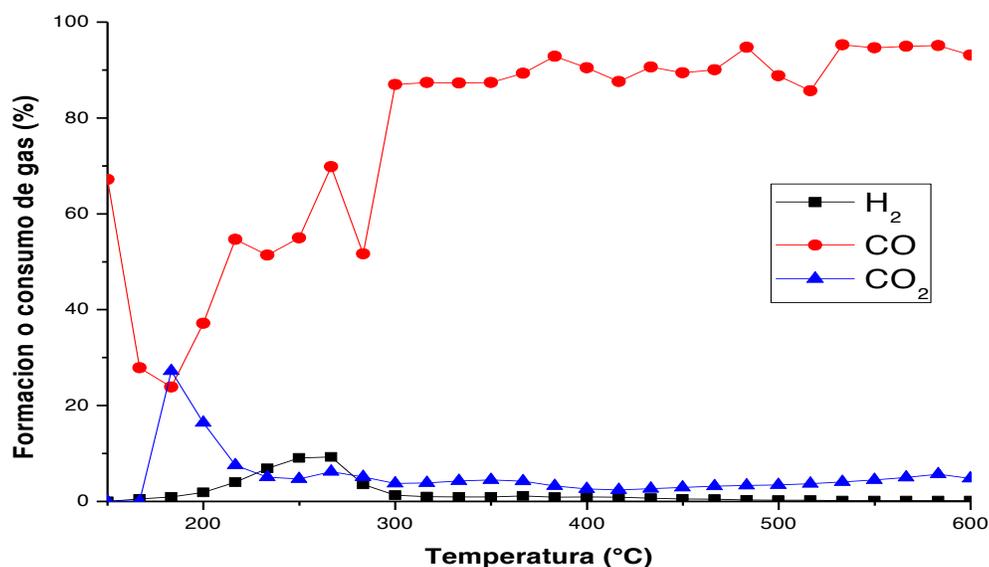


Figura 3.5. Evolución de CO y producción de H₂ y CO₂ utilizando Li₂CuO₂ prehidroxilado al 80 % HR y 80 °C.

Estos resultados confirmaron la producción de hidrógeno a través de la deshidroxilación del Li₂CuO₂ y la posterior reacción con CO, produciendo un esquema de reacción de WGS modificado. Asimismo, la evolución de los gases de CO y CO₂ presentaron comportamientos interesantes; ya que antes de 300 °C: 1)

el Li_2CuO_2 es capaz de oxidar al CO a CO_2 , ocasionando la reducción del cobre (II) a cobre metálico (Cu^0) y 2) parte del CO_2 producido es atrapado químicamente, formando Li_2CO_3 . En el presente trabajo, entre 200 y 300 °C (intervalo de temperaturas donde se produjo el H_2), el CO se consume casi totalmente, pero la producción de CO_2 no corresponde al valor teórico (100 %), ya que sólo se detectó un 20 - 30 % de CO_2 . Por lo tanto, el CO_2 debe de estar parcialmente quimisorbido en la superficie del cuprato de litio. Después de eso, el CO no reaccionó a $T > 300$ °C, acompañado de una nula producción de CO_2 . Por lo tanto, la quimisorción del CO_2 debe modificar el equilibrio químico de la reacción de WGS, favoreciendo la formación de H_2 y CO_2 , lo que demuestra que los iones OH se liberan del Li_2CuO_2 a $T \geq 267$ °C, lo que induce su reactividad con el CO con la consiguiente formación de CO_2 y H_2 .

Basados en el resultado dinámico previo, se realizaron diferentes experimentos isotérmicos entre 200 y 450 °C, evitando la liberación espontánea de OH^- (Figura 3.5). Independientemente de la temperatura utilizada, se produjo la formación de H_2 durante el primer minuto de reacción, alcanzando valores tan altos como del 75 %. Como se esperaría, la producción de H_2 depende de la cantidad de OH^- previamente sorbidos en el Li_2CuO_2 . Por lo tanto, es una reacción estequiométrica, donde la producción de H_2 depende fuertemente de la cantidad de hidroxilos presentes en la muestra. Además, se puede observar que después del primer minuto de reacción, se detectó la formación de CO_2 y H_2O , debido al inicio de la carbonatación de la muestra y por ende, a la oxidación del monóxido de carbono, mientras que el CO fue totalmente consumido.

En la Figura 3.6 se puede observar la evolución de los gases, inicialmente el monóxido de carbono reacciona con los iones OH sorbidos en el cuprato de litio para poder formar CO_2 y H_2 . En todas las temperaturas se observa que la producción de H_2 ocurre en primer lugar, seguida por la formación del CO_2 . Por otro lado, en la isoterma a 200 °C la reacción de desplazamiento agua-gas ocurre desde tiempos menores a 1 minuto con una baja producción de hidrógeno. El

máximo de producción para H_2 se logra en la isoterma a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (75 %) y a medida que la temperatura se incrementa en las isotermas, se puede percibir que la producción de hidrógeno cae drásticamente hasta un 50 % debido a que el proceso de captura del CO_2 ocurre de manera simultánea, disminuyendo la actividad catalítica del cerámico alcalino. Lo anterior se puede observar mediante el seguimiento del CO (Figura 3.6C), ya que este continúa consumiéndose, mientras que la producción de CO_2 (Figura 3.6B) es apenas del 20 % por lo que se infiere que gran parte es capturado en el Li_2CuO_2 .

En particular, la producción del hidrógeno para las isotermas (Figura 3.6A) ocurre de manera rápida durante el primer minuto, debido a que el CO suministrado reacciona con los iones OH^- , previamente sorbidos en el cuprato de litio. Al incrementar la temperatura de 200 a $250\text{ }^\circ\text{C}$, la cinética de reacción se incrementa en la reacción WGS modificada, y posteriormente al seguir aumentando la temperatura la cinética de reacción decae un poco debido a que se involucra el proceso de quimisorción del CO_2 . Mientras que el CO_2 (Figura 3.6B) no se aprecia hasta el primer minuto transcurrido de la reacción con un porcentaje de producción máxima del 20 %, lo que nos indica que se está capturando en el Li_2CuO_2 .

En la Figura 3.6C se muestra que el CO que se suministró reacciona inmediatamente para que se lleve a cabo la reacción de WGS modificada y continúa consumiéndose durante todo el proceso, lo que conlleva a la formación del dióxido de carbono a través de la oxidación del CO. Finalmente, se puede apreciar que la producción de H_2O alcanzando un máximo de 45 % a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.6D), porcentaje que disminuye al incrementarse la temperatura, a causa de la activación del proceso de captura de CO_2 .

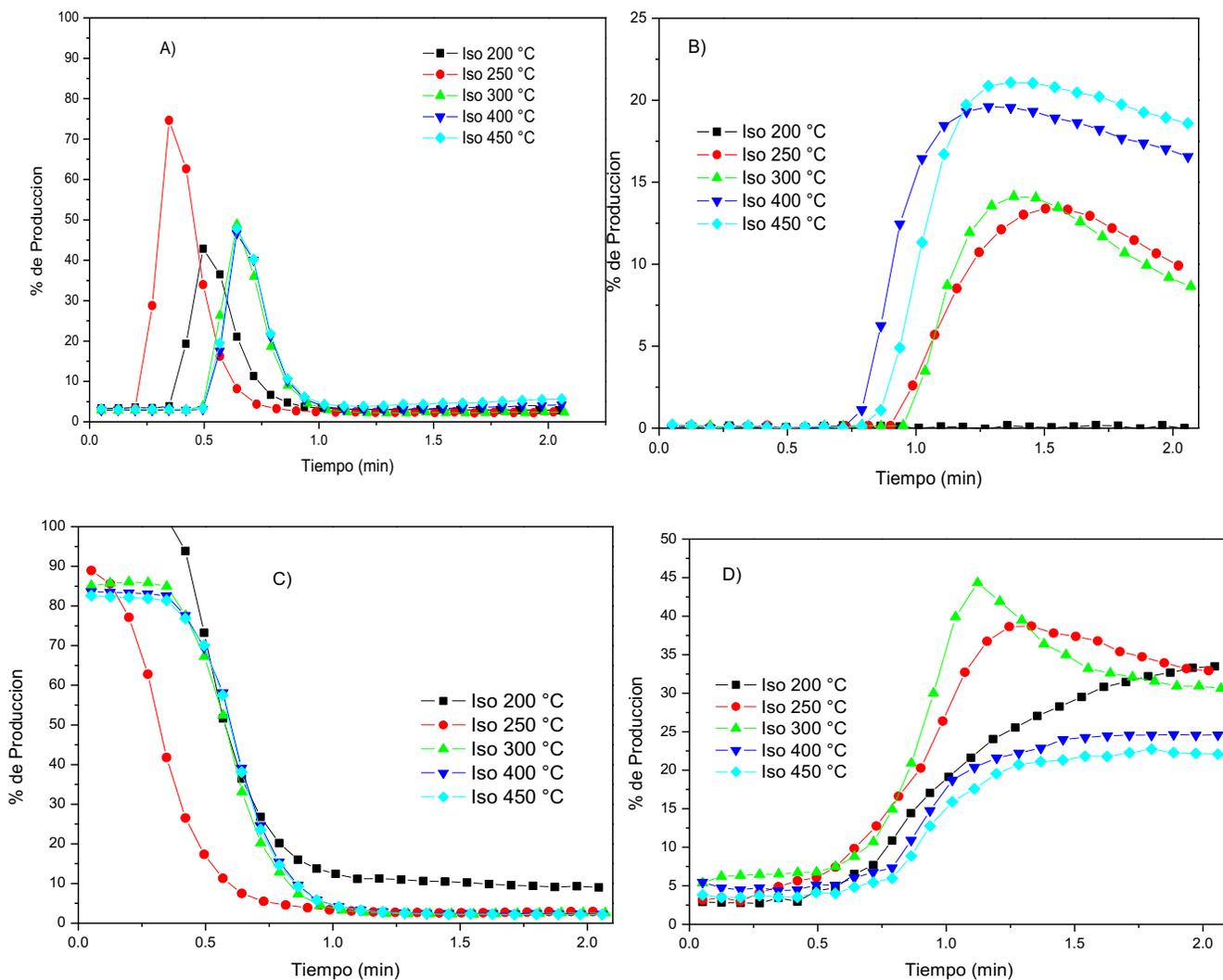


Figura 3.6. Evolución de H₂ (A), CO₂ (B), CO (C) y H₂O (D) a diferentes temperaturas, utilizando Li₂CuO₂ pre-hidroxilado a 80 °C. La determinación de H₂O se estimó basándose en las curvas de calibración, ya que en estos casos las cantidades iniciales de H₂O dependen de la pre-hidroxilación del Li₂CuO₂.

Los productos sólidos de las isotermas se analizaron mediante espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X, con el objetivo de entender el mecanismo de

reacción (Figuras 3.7 y 3.8) que ocurre en un esquema de reacción consecutivo de hidroxilación-oxidación de CO.

En los espectros de infrarrojo (Figura 3.7), se pueden observar las bandas de vibración características del grupo carbonato (CO_3^{2-}) que se encuentran alrededor de 1411 (vibración $\text{C}=\text{O}$) y 860 cm^{-1} (vibración $\text{C}-\text{O}$), asociadas con la presencia del carbonato de litio. Ambas vibraciones están presentes en todas las muestras, incluido en el cuprato de litio de partida, ya que este podría haberse carbonatado por la exposición a la atmósfera del ambiente antes de realizar las pruebas catalíticas. Las intensidades de las bandas de carbonato en los productos de las isoterma aumentan progresivamente conforme aumenta la temperatura, indicando una mayor carbonatación del Li_2CuO_2 . Además, se observa la presencia del grupo hidroxilo en 3600 cm^{-1} (vibración OH) en la muestra inicial, lo que indica que es posible la hidroxilación del cuprato de litio incluso a temperatura ambiente. Finalmente se observan bandas entre 600 - 400 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones características de Metal-O, las cuales podrían corresponder a las vibraciones $\text{Cu}-\text{O}$ (485 cm^{-1}) o $\text{Li}-\text{O}$ (500 cm^{-1}) (⁷⁰).

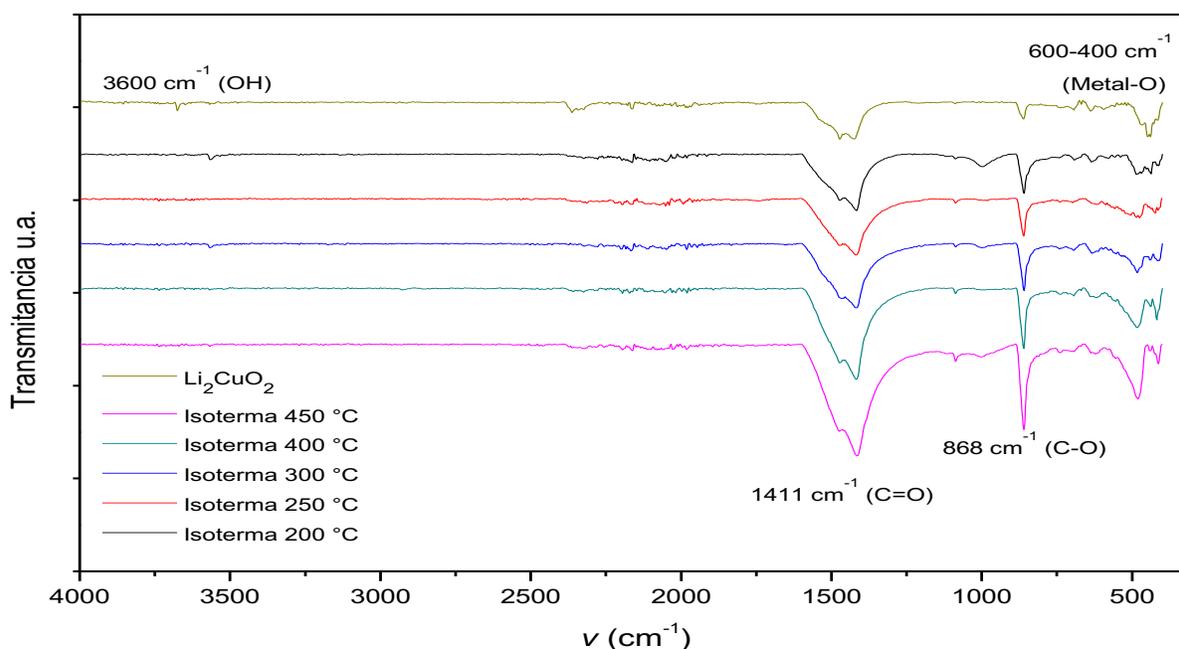


Figura 3.7. Espectros de infrarrojo de los productos isotérmicos de la reacción WGS utilizando al Li_2CuO_2 bajo el esquema consecutivo de hidroxilación a 80 $^{\circ}\text{C}$ y 80 % HR, seguido de la etapa de oxidación de CO.

Posteriormente, los productos de las isoterma se analizaron por medio de difracción de rayos X y los resultados se muestran en la Figura 3.8. En todos los difractogramas se encontró la presencia de: carbonato de litio (Li_2CO_3), óxido de cobre (II) (CuO), cobre metálico (Cu^0) y cuprato de litio (Li_2CuO_2) remanente, destacando que a pesar de la prueba catalítica, una porción del material mantuvo su fase cristalina original sin descomponerse por el proceso de carbonatación, en este caso, la formación de CuO y Li_2CO_3 confirman el proceso de carbonatación propuesto en la Reacción 3.4. Por otro lado, la presencia de Cu^0 en el difractograma debe de estar relacionado con la reducción del CuO debido a la formación de CO_2 a través de la oxidación del CO .

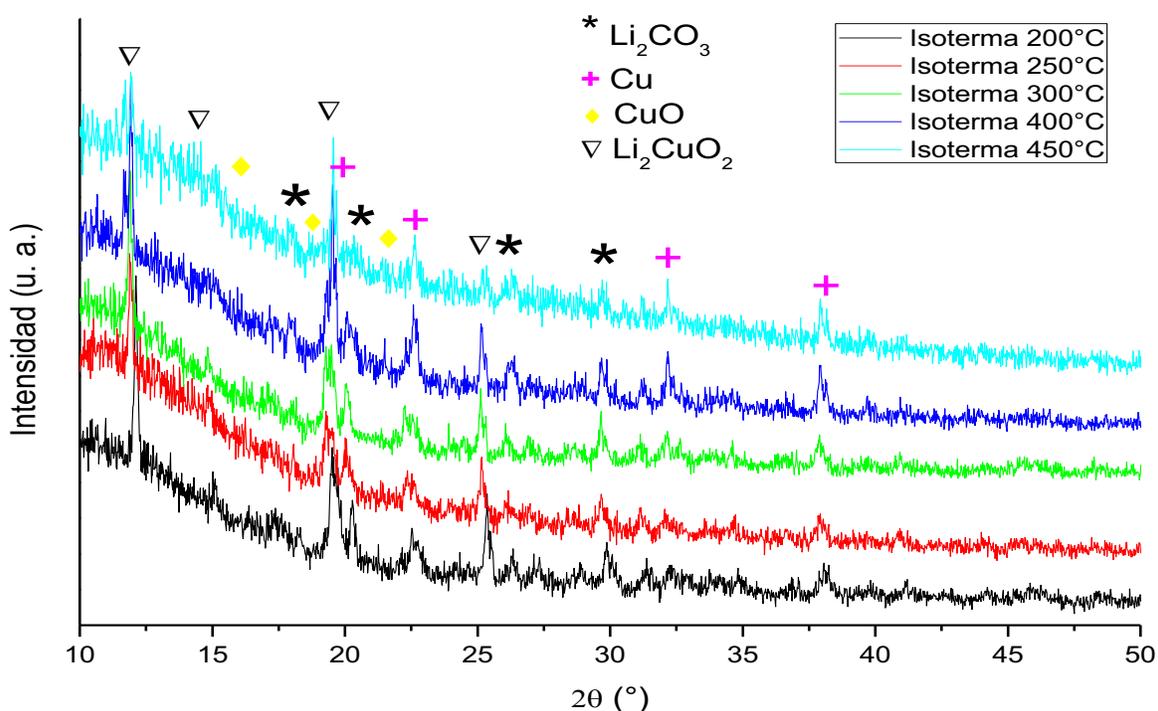


Figura 3.8. Patrones de difracción de rayos X de los productos isotérmicos de la reacción WGS modificada con Li_2CuO_2 prehidroxilado a 80 °C.

3.3.2 Producción cíclica de hidrógeno con un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación

Con base en los experimentos dinámicos e isotérmicos previos, la producción de hidrógeno se evaluó cíclicamente (Figura 3.9) utilizando dos condiciones diferentes. En un primer caso, el Li_2CuO_2 se hidroxiló a 80 °C durante 3 horas dentro de un reactor catalítico, para luego tratarlo isotérmicamente a 250 °C con un flujo de CO (5 %, equilibrado con N_2) durante 30 minutos. Después de esto, la muestra se enfrió a 80 °C para realizar un nuevo proceso de hidroxilación-oxidación de CO, sin contar con alguna etapa intermedia. La Figura 3.9A muestra la producción de hidrógeno durante los cinco ciclos evaluados. Durante el primer ciclo, la producción de hidrógeno alcanzó una eficiencia máxima del 50 % durante el primer minuto de reacción, sin embargo, en los ciclos subsiguientes la producción de hidrógeno disminuyó significativamente, de 50 a 22 % en promedio. Este resultado debe atribuirse a una menor hidroxilación y/o desactivación catalítica producida por la carbonatación del Li_2CuO_2 . Sobre esta base, se realizó un segundo experimento cíclico de la siguiente manera: primero el Li_2CuO_2 se hidroxiló a 80 °C, para luego ser tratado isotérmicamente a 250 °C bajo un flujo de CO (5 %, equilibrado con N_2) durante 30 minutos para el primer ciclo. Después de esto, la muestra se calentó a 700 °C utilizando una mezcla de gas N_2 : O_2 (97: 3), con el objetivo de descarbonatar y recristalizar la estructura del Li_2CuO_2 después de cada ciclo de hidroxilación-oxidación de CO (¹⁹). Posteriormente la muestra se hidroxiló nuevamente a 80 °C con 80 % HR, seguida de la etapa de oxidación del monóxido de carbono, incluyendo en esta ocasión la etapa regeneración a 700°C entre cada ciclo. La Figura 3.9B muestra la producción de hidrógeno obtenida durante los cinco ciclos. Todos presentaron altas eficiencias de hidrógeno, entre 50 y 68 %, evitando la disminución drástica observada en el conjunto anterior de ciclos evaluados sin etapa de regeneración (Figura 5A). Este resultado muestra una importante mejora y estabilidad para la producción de hidrógeno cuando se realiza una etapa de recristalización del Li_2CuO_2 .

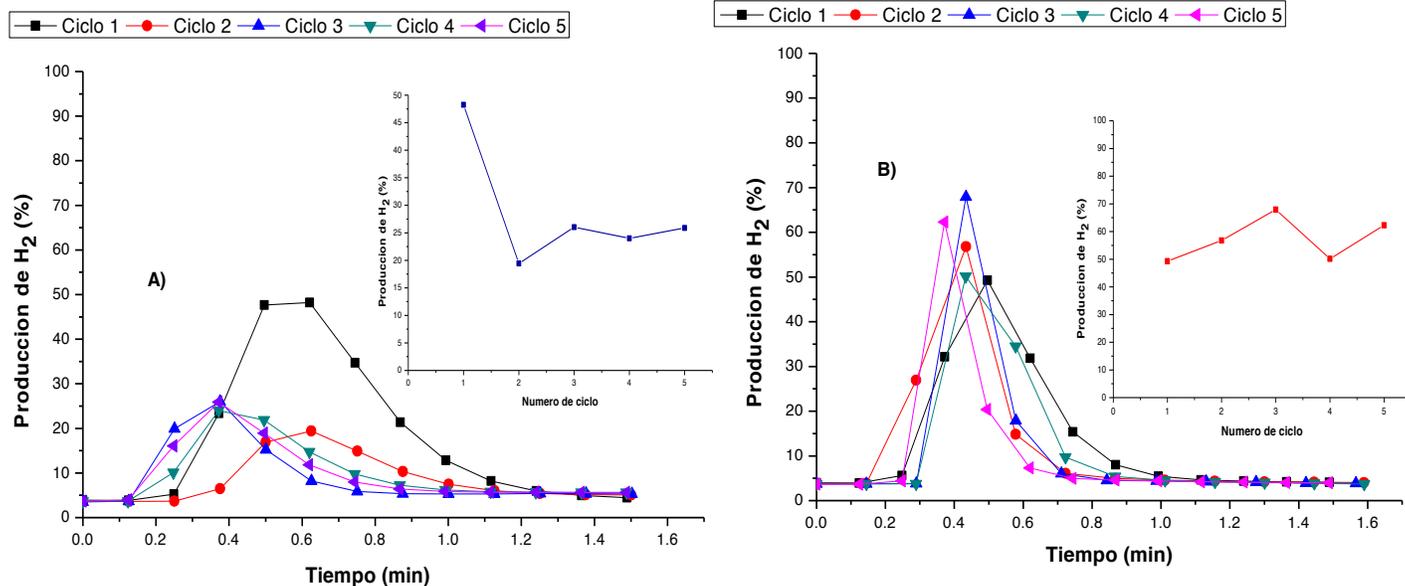


Figura 3.9. Producción de hidrógeno en pruebas cíclicas, variando las condiciones de regeneración de Li_2CuO_2 : sin ningún tratamiento entre ciclos (A) y calentando la muestra hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de O_2 (B). El recuadro de cada gráfico muestra la eficiencia máxima de H_2 alcanzada en cada ciclo.

Con el fin de analizar más a fondo la reacción de WGS modificada, los productos sólidos obtenidos después de las dos pruebas cíclicas se analizaron mediante difracción de rayos X (Figura 3.10). El producto obtenido para el primer conjunto de ciclos detectó la formación de carbonato de litio (Li_2CO_3) y óxido de cobre (CuO) como productos principales, además de la presencia del Li_2CuO_2 sin reaccionar. Por el contrario, el patrón de DRX del producto de la muestra ciclada (incluida la regeneración térmica de Li_2CuO_2), mostró menor presencia del óxido de cobre (II) y del carbonato de litio. Estos resultados de DRX confirman una descomposición parcial de Li_2CuO_2 producida por la reacción de WGS modificada. Por lo tanto, si el Li_2CuO_2 no se regenera térmicamente en presencia de oxígeno, su estructura cristalina y su actividad catalítica disminuyen paulatinamente entre cada ciclo, debido a la acumulación de Li_2CO_3 en la superficie del material, ocasionando un decremento en la actividad catalítica del cerámico alcalino.

Por el contrario, cuando se regenera el Li_2CuO_2 bajo una atmósfera oxidante después de cada reacción de WGS modificada, la eficiencia de producción de

hidrógeno subsiguiente aumenta o se mantiene. Teniendo en cuenta estos resultados, la eficiencia de la reacción de WGS modificada debe basarse en la producción de H_2 , y se puede establecer que el cuprato de litio presenta dos funciones diferentes: 1) como catalizador a cierta temperatura para la producción de H_2 y 2) como adsorbente químico del CO_2 producido en la reacción de desplazamiento agua-gas. Además, el Li_2CuO_2 presentó buenas propiedades de regeneración comparado con otros cerámicos alcalinos, cuando es usado cíclicamente en la producción de hidrógeno y en los procesos de separación por captura subsecuente de CO_2 .

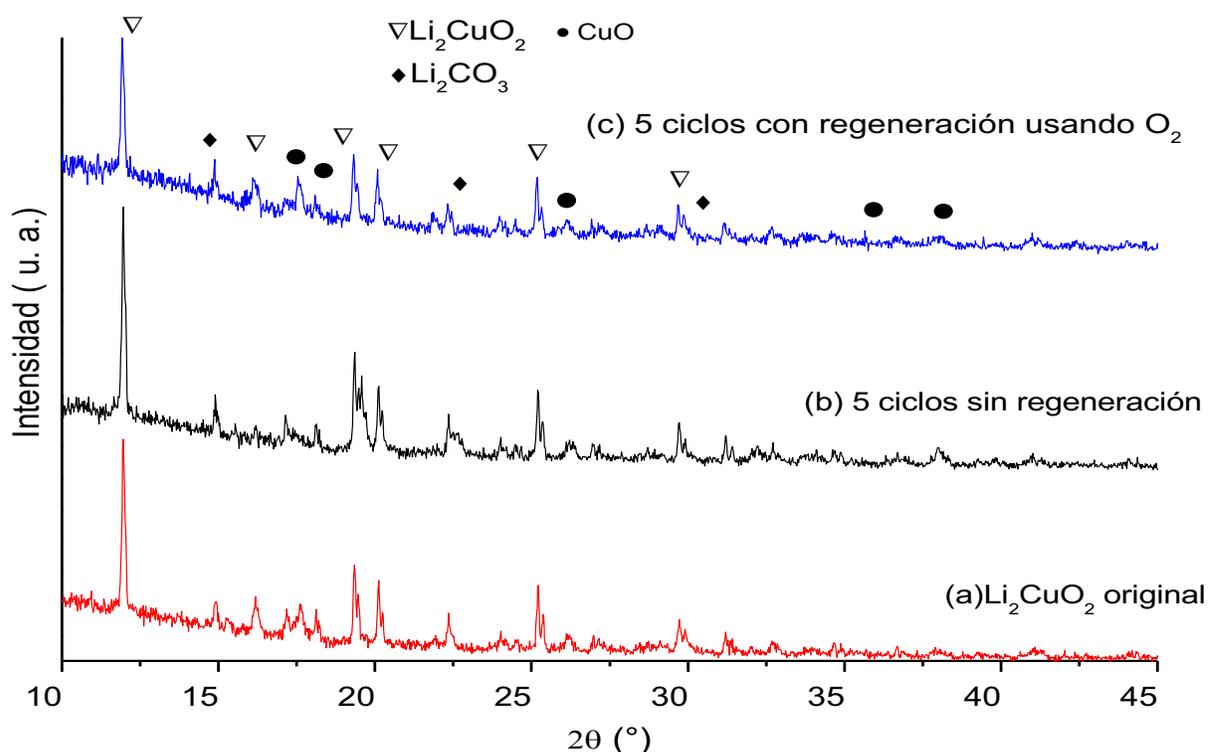


Figura 3.10. Patrón de difracción de rayos X del Li_2CuO_2 y de los productos isotérmicos obtenidos en los diferentes conjuntos de ciclos.

La caracterización microestructural de los productos isotérmicos obtenidos después de las pruebas cíclicas, se llevaron a cabo mediante isotermas de adsorción de nitrógeno (Figura 3.11). La forma de las isotermas corresponde al tipo II según la clasificación de la IUPAC, con una histéresis estrecha tipo H3, asociada con sólidos no porosos ⁽⁶⁵⁾. El modelo BET se utilizó para calcular las

áreas superficiales específicas de los productos. En este caso el área obtenida de la isoterma donde no se regenero el Li_2CuO_2 fue de $4.07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que el área para la muestra con regeneración de la fase cristalina del Li_2CuO_2 fue de $5.31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ambas áreas son mayores con respecto al área de la muestra pristina (Tabla 3.1), la cual fue de $1.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esta diferencia se debe a la descomposición de la estructura cristalina del cuprato de litio, por medio de los procesos de carbonatación y recristalización que se efectuaron en el Li_2CuO_2 . Este resultado denota que la superficie de las muestras cicladas fue modificada como consecuencia de los procesos de adsorción, catalíticos y de regeneración.

Figura 3.11. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los productos obtenidos en los experimentos cíclicos con y sin regeneración del Li_2CuO_2 .

Para completar la recharacterización microestructural se realizó microscopía electrónica de barrido a los productos isotérmicos cíclicos a dos diferentes amplificaciones. La Figura 3.12A corresponde a la micrografía del producto de la isoterma cíclica sin regeneración, mientras que la Figura 3.12B pertenece al producto de la isoterma cíclica con regeneración empleando O_2 . En la Figura 3.12A se pueden observar tamaños de grano entre 10 y $20 \mu\text{m}$, que al ser comparadas con la morfología inicial (Figura 3.3) resultan ser de menor tamaño con caras laterales planas cubiertas por pequeños agregados rugosos, mientras

que en la Figura 3.12B, los tamaños de grano son aún menores, están entre 5 y 15 μm sin la presencia de los pequeños agregados rugosos observados en el caso anterior. Esto puede ser debido a la recristalización de la estructura del Li_2CuO_2 y a la descarbonatación que ocurrió durante la regeneración en atmósfera de oxígeno. La disminución en el tamaño de grano se puede asociar con el aumento del área superficial específica de las muestras de la Figura 3.11. Lo anterior puede ser debido a los procesos de descomposición, carbonatación y la recristalización del cuprato de litio, que ocurrieron durante los ensayos cíclicos.

(A)

(B)

Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los productos de las isothermas cíclicas llevados a cabo sin regeneración (A) y con regeneración del Li_2CuO_2 (B).

3.3.3 Producción de hidrógeno con un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación

Después de los experimentos de WGS modificado realizados con una muestra de Li_2CuO_2 pre-hidroxilada, se realizó un segundo conjunto de experimentos en los cuales el H_2O y CO se suministraron al mismo tiempo al reactor catalítico. A partir de estas nuevas condiciones, la formación de H_2 fue observada principalmente entre 200 y 420 °C (Figura 3.13), un intervalo de temperatura mayor que el obtenido usando una muestra de Li_2CuO_2 pre-hidroxilada (200 - 300 °C, ver Figura 3.5). Aunado a lo anterior, el H_2 se produjo entre 420 y 500 °C, pero en menores cantidades menores. Por otra parte, la producción de CO_2 se observó en el mismo intervalo de temperatura, mostrando exactamente la misma tendencia de producción que el hidrógeno.

Por el contrario, los reactivos (CO y vapor de H_2O) fueron consumidos durante casi todo este intervalo de temperatura, indicando que el vapor de H_2O fue absorbida en la superficie y el CO fue oxidado mediante la reacción de WGS modificada. Estos resultados concuerdan con el sistema anterior, donde el Li_2CuO_2 estaba prehidroxilado. Nuevamente, la producción de H_2 se obtuvo a temperaturas más bajas que las observadas para la deshidroxilación del Li_2CuO_2 (Figura 3.4) y la captura de CO_2 parece estar altamente activada durante la reacción WGS modificada, ya que el porcentaje de formación para el CO_2 no concuerda con el 95 – 100 % de conversión observado para el monóxido de carbono, por lo que el resto de CO_2 debe de encontrarse capturado en el cerámico.

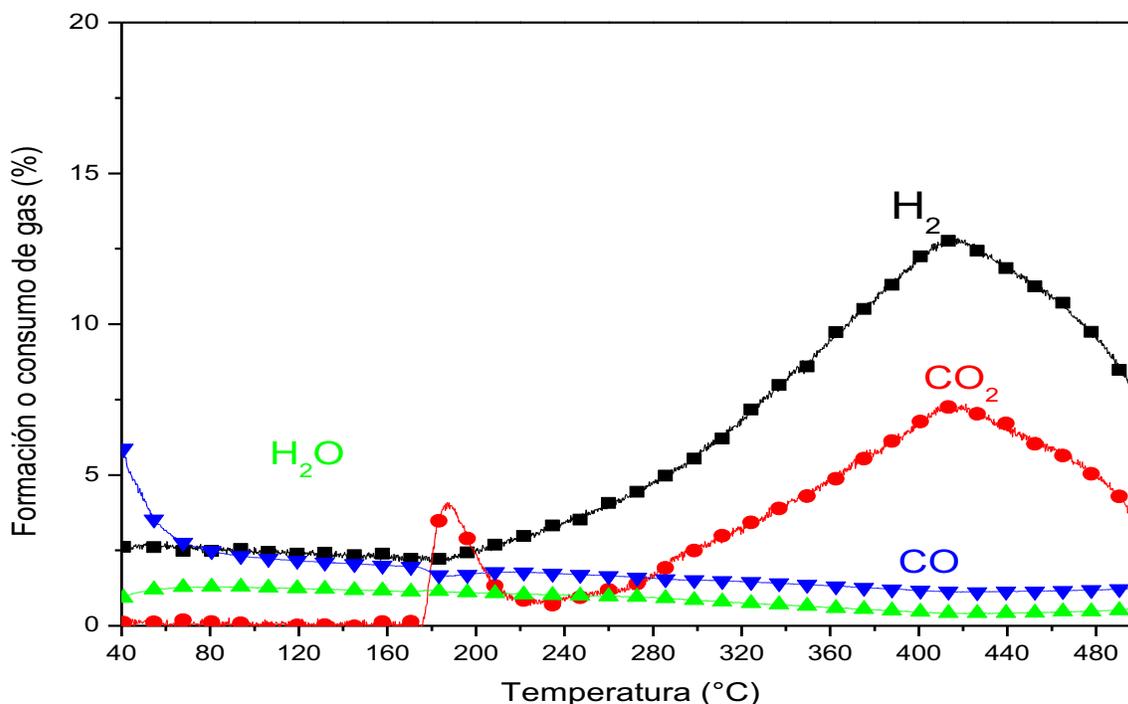


Figura 3.13. Evolución dinámica de los reactivos simultáneos (CO y H₂O), así como la producción de H₂ y CO₂ utilizando Li₂CuO₂ como material multifuncional.

Posteriormente, se realizaron experimentos dinámicos variando la temperatura del vaporizador 30, 35 y 40 °C, (con flujos de vapor de H₂O de 2.1, 2.8 y 3.6 % respectivamente) utilizando flujos simultáneos de CO y vapor de H₂O (50 - 50 %) con argón como gas acarreador en el mismo intervalo de temperatura de 50 - 500 °C probado anteriormente. En la Figura 3.14 se puede observar una mayor producción de H₂ cuando se utilizó una temperatura de 35 °C en el vaporizador, alcanzando un 17 % aproximadamente a 420 °C. Cabe señalar que para los tres experimentos dinámicos, el intervalo de producción de hidrógeno (200 - 420 °C) resultó ser el mismo, confirmando así la reproducibilidad de los experimentos y además mostrando la influencia del flujo de vapor de H₂O en la reacción WGS, ya que se necesita tener un flujo de vapor de agua adecuado.

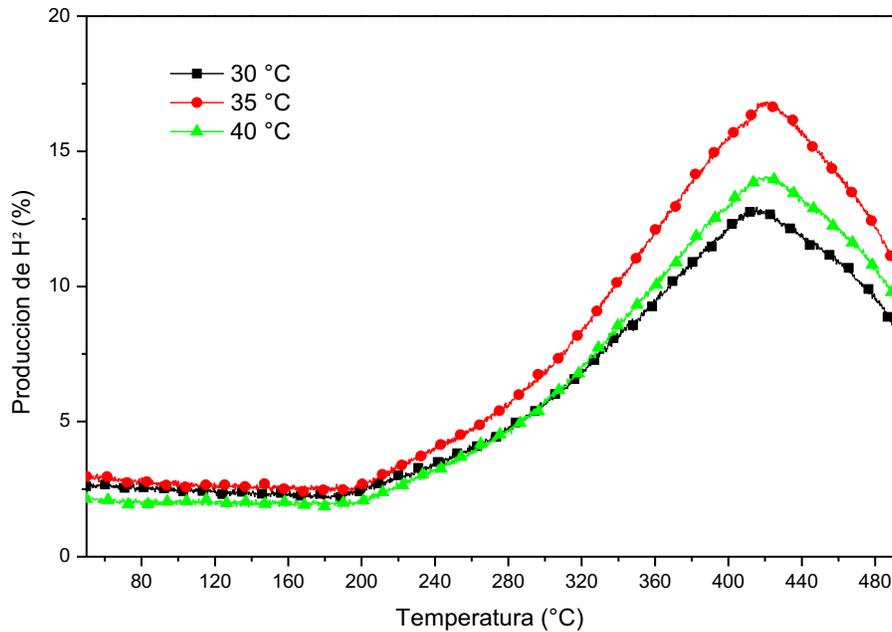


Figura 3.14. Producción de H₂ en experimentos dinámicos variando la temperatura del vaporizador.

Después de los análisis dinámicos realizados con flujos simultáneos de vapor de H₂O y CO, se realizó un experimento isotérmico a 310 °C utilizando una temperatura de 35 °C en el vaporizador (flujo del vapor de agua de 2.8 %) (Figura 3.15). En este caso, se puede ver que la producción máxima de H₂ es de 48 % después de 24 minutos, disminuyendo lentamente a 26 % después de 2 horas. La tendencia de disminución del H₂ es consistente con la evolución del vapor de H₂O, que tiende a aumentar en función del tiempo, aunque presenta un consumo inicial de alrededor del 35 %, lo que muestra la alta afinidad del gas con el adsorbato. De manera similar al experimento dinámico de la Figura 3.13, las evoluciones de CO y CO₂ muestran claramente que el CO se consume totalmente, pero sólo una parte del CO₂ producido se detecta en el flujo de gas final, ya que el complemento debe quedar atrapado químicamente en el Li₂CuO₂. De hecho, el proceso de quimisorción con CO₂ debe ser responsable de la disminución de la producción de H₂ a partir del minuto 25 de reacción, probablemente debido a que los sitios activos superficiales han cambiado químicamente o han sido bloqueados por la formación de Li₂CO₃.

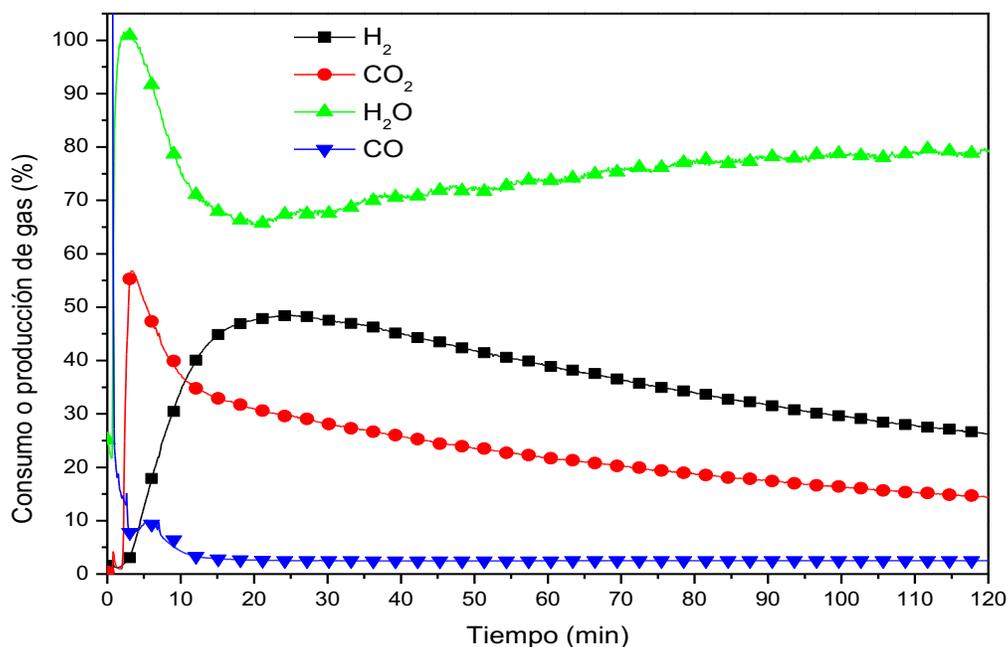


Figura 3.15. Evolución isotérmica de los gases usados como reactivos (H_2O y CO) y productos (H_2 y CO_2) a $310\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando Li_2CuO_2 como material multifuncional.

3.3.4 Producción cíclica de hidrógeno con un proceso simultáneo de hidroxilación-oxidación

Basado en el experimento isotérmico previo realizado a $310\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo simultáneo de CO y vapor de H_2O , se evaluó la reacción de WGS modificada de forma cíclica, de nueva cuenta y con fines comparativos utilizando las dos condiciones cíclicas (Figura 3.16) utilizadas para el conjunto de experimentos para la hidroxilación-oxidación de CO consecutiva. En el primer caso, el Li_2CuO_2 se trató isotérmicamente a $310\text{ }^\circ\text{C}$, fluyendo ambos reactivos al mismo tiempo durante 2 horas, después de esto, la muestra se enfrió a temperatura ambiente para comenzar un nuevo proceso isotérmico. La Figura 3.16A muestra la producción de hidrógeno durante los cinco ciclos evaluados. En el primer ciclo, la producción de hidrógeno alcanzó una eficiencia máxima de 48.5% , que disminuyó a 24.7% después de 2 horas. Estos valores son muy similares a los observados en la isoterma anterior a $310\text{ }^\circ\text{C}$, como se esperaba. Sin embargo, en los ciclos subsiguientes la producción de hidrógeno disminuyó significativamente, presentando producciones máximas de H_2 de 26 y 16% para el segundo y quinto

ciclo, respectivamente (ver gráfico insertado en la Figura 3.16A). Es obvio que cada ciclo es sólo una continuación de todo el proceso, ya que no hubo ningún cambio fisicoquímico de la muestra entre los ciclos. Por lo tanto, la reducción de H_2 se produce por la formación de Li_2CO_3 , que se forma por la captura química de CO_2 en el Li_2CuO_2 , obstruyendo los sitios útiles para la reacción de WGS. Para confirmar que la disminución de la producción de H_2 es debido a la carbonatación de Li_2CuO_2 , se realizó un segundo experimento cíclico, agregando un proceso de descarbonatación del Li_2CuO_2 entre cada ciclo (Figura 3.16B). Como en el caso de la sección 3.3.2, la descarbonatación de Li_2CuO_2 se realizó a $700\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una mezcla gaseosa $N_2:O_2$ (97:3 % en volumen) durante 30 minutos para recrystalizar la estructura del Li_2CuO_2 ⁽¹⁹⁾. Todos estos ciclos presentaron una tendencia similar a la observada sin pasos intermedios de oxidación, pero la cantidad de producción de H_2 no cambió significativamente a lo largo de los ciclos. En este caso, la eficiencia del hidrógeno presentó incrementos leves en función de los ciclos, entre 36 y 40 % (ver gráfico insertado en la Figura 3.16B). Este resultado muestra una importante mejora y estabilidad en la producción de hidrógeno cuando se recrystalizó el Li_2CuO_2 .

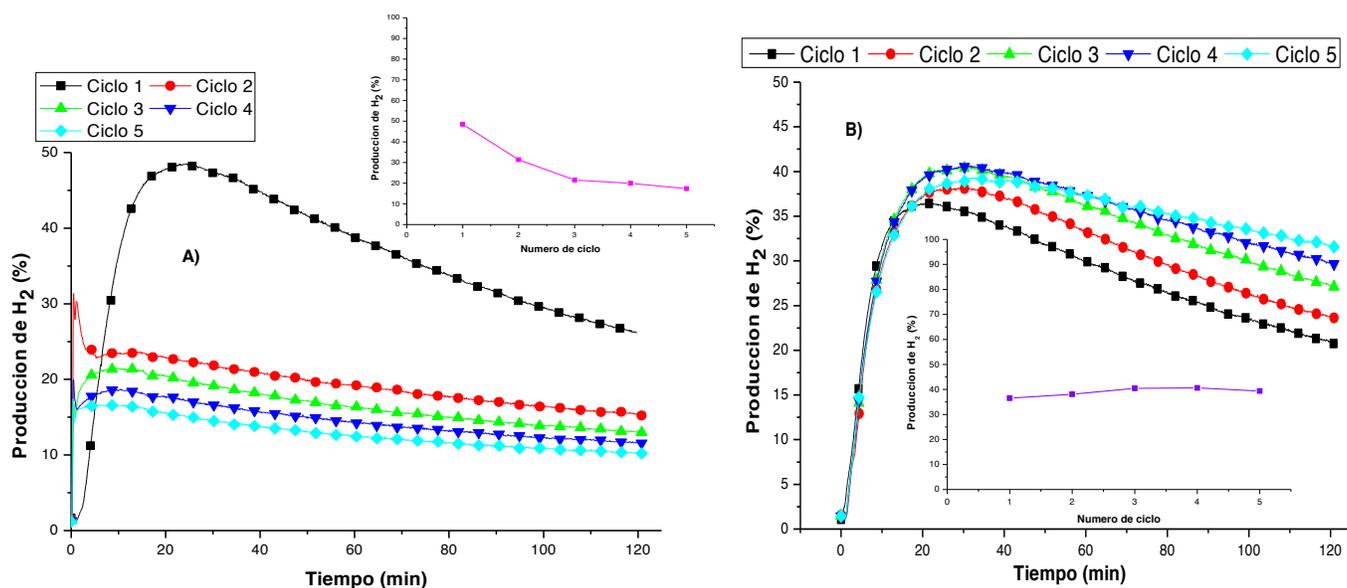


Figura 3.16. Producción de hidrógeno en pruebas cíclicas con flujo simultáneo de CO y vapor de H_2O variando las condiciones de regeneración de Li_2CuO_2 : sin ningún

tratamiento entre ciclos (A) y calentando la muestra hasta 700 °C en presencia de O₂ (B).

El recuadro de cada gráfico muestra la eficiencia máxima de H₂ en cada ciclo.

Los productos de estos experimentos se analizaron microestructuralmente mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 3.17) y por difracción de rayos X (Figura 3.19).

Figura 3.17. Curvas de adsorción-desorción de N₂ de los productos provenientes de los experimentos cíclicos con flujo simultáneo de CO-H₂O, con y sin regeneración del Li₂CuO₂.

Consistentemente a los resultados anteriores, las isothermas obtenidas son de tipo II según la clasificación de la IUPAC, con una histéresis estrecha tipo H3, relacionadas con sólidos no porosos (Figura 3.17). El modelo BET se utilizó para calcular las áreas superficiales específicas de los productos ⁽⁶⁶⁾. En este caso el área obtenida para la isoterma sin regeneración fue de 2.31 m² g⁻¹, mientras que para la muestra con regeneración de la fase cristalina del Li₂CuO₂, fue de 1.39 m² g⁻¹. Estos valores son mayores al material de partida (Figura 3.2), pero menores respecto a las muestras donde se prehidroxiló (Figura 3.11). Esto puede ser debido a que el flujo de gas simultáneo no destruye por completo la microestructura del Li₂CuO₂.

Para comprobar lo anterior, se realizó SEM a los productos de las pruebas catalíticas. En la Figura 3.18 se pueden observar las micrografías de los productos de ambas isotermas cíclicas con flujo simultáneo de CO y vapor de H₂O. En ambos gráficos se observan aglomerados con tamaños de grano entre 10 y 25 μm. En particular, los aglomerados de la Figura 3.18A se encuentran conformados por caras planas que están recubiertas por pequeños granos rugosos referidas a la carbonatación del cuprato de litio. Por el contrario, en las muestras donde se hizo la regeneración del Li₂CuO₂ (Figura 13.8) apenas se perciben. Estos tamaños de grano corroboran el aumento del área superficial de las muestras, comparados con los tamaños mayores de la muestra pristina, donde el área superficial fue menor.

(A)

(B)

Figura 3.18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los productos de las isotermas cíclicas utilizando un flujo simultáneo de CO y vapor de H₂O, sin regeneración (A) y con regeneración del Li₂CuO₂ (B).

Para concluir la recaracterización microestructural, se realizó difracción de rayos X a ambos productos obtenidos. En la Figura 3.19, se observa que se logró regenerar el cuprato de litio usando oxígeno (A), mientras que para el proceso sin regeneración (B) la microestructura del Li_2CuO_2 se alteró, observándose una mayor cantidad de carbonato de litio (Li_2CO_3) y la presencia de Cu_2O , donde el cobre se redujo a Cu^{1+} .

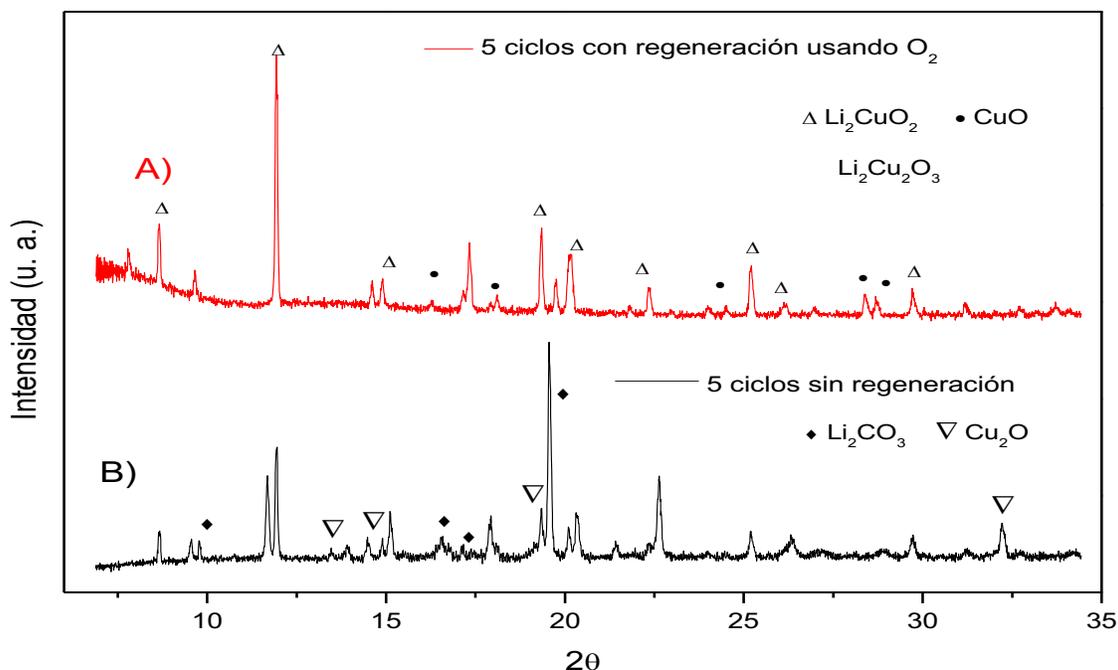


Figura 3.19. Patrón de difracción de rayos X de los productos isotérmicos cíclicos utilizando un flujo simultáneo de CO y vapor de H_2O .

Con base en todos los resultados, se puede establecer que el Li_2CuO_2 funciona como material multifuncional para la reacción de WGS, produciendo H_2 con captura parcial de CO_2 . Sin embargo, en este punto, la producción de H_2 tiende a disminuir por la carbonatación de Li_2CuO_2 , ya que los sitios de sorción del vapor de H_2O están bloqueados, lo que inhibe su disociación sobre la superficie del cerámico. En general, el CO se oxida totalmente en CO_2 y, posteriormente, este gas es quimisorbido parcialmente en el cuprato de litio. Todo el mecanismo de reacción para el esquema simultáneo de hidroxilación-oxidación de CO se

esquemática en la Figura 3.20, donde la segunda reacción parece disminuir significativamente en función de la producción de carbonato de litio.

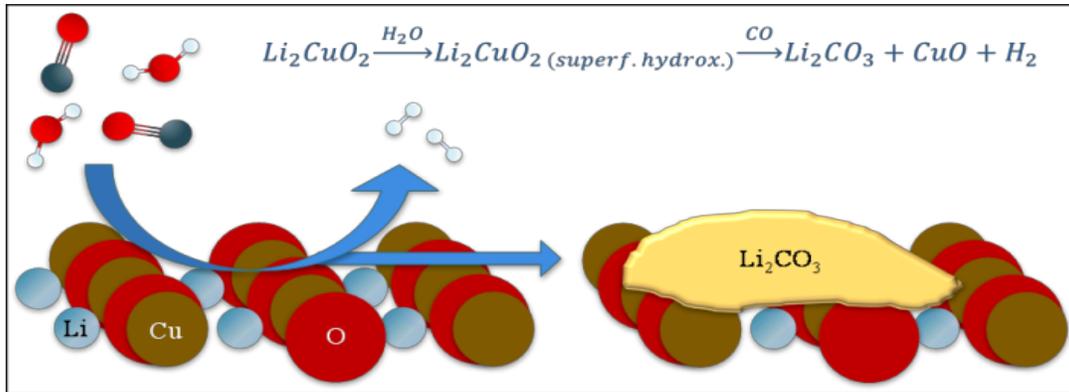


Figura 3.20. Esquema del mecanismo de reacción de WGS modificada, que muestra al Li_2CuO_2 actúa como un material multifuncional: 1) como captor (hidroxilación y carbonatación) y 2) como catalizador para la producción de H_2 .

4. Conclusiones

Se realizó la síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2) mediante la reacción en estado sólido, donde el compuesto fue caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X, verificando la fase deseada, detectándose una fase secundaria de óxido de cobre que no reaccionó por completo con el óxido de litio, debido a la sublimación de este. Para la caracterización microestructural se utilizó un análisis de adsorción-desorción de N_2 , obteniendo un área superficial de $1.25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Utilizando SEM se observó en el Li_2CuO_2 la presencia de agregados de 20 a 40 μm , con texturas semejantes a hojuelas.

En las pruebas de hidroxilación del cuprato de litio, variando la humedad relativa entre 20 y 80 % (HR) para evaluar la ganancia en peso del material, se obtuvo un máximo de 41.2 % en peso de ganancia para 80 % HR. Para verificar y cuantificar los procesos de hidratación e hidroxilación producidos en el Li_2CuO_2 , los productos isotérmicos se caracterizaron por análisis termogravimétricos entre 30 y 550 °C. Los termogramas de descomposición mostraron dos pérdidas de peso, una en 80 °C y otra entre 350 y 450 °C. La primera reducción de peso corresponde al proceso de deshidratación y la segunda pérdida nos indica el proceso de deshidroxilación de la superficie, que de acuerdo a la reacción de WGS estudiada debe de ser evitada para que la producción de H_2 sea posible.

Se evaluó la producción de H_2 por medio de dos procesos diferentes: el primero mediante un proceso consecutivo de hidroxilación-oxidación en un intervalo de temperatura de 200 a 450 °C, donde se obtuvo un máximo de producción de hidrógeno de 75 % en la isoterma a 250 °C. Al incrementar la temperatura, la producción de H_2 decae drásticamente debido a el proceso de captura de CO_2 en el cerámico. Posteriormente se evaluó la producción cíclica de H_2 en ausencia y presencia de O_2 para regenerar la fase cristalina del cuprato, observándose que en presencia de O_2 , la producción de H_2 se mantiene constante (50 - 68 %)

durante el primer minuto de cada ciclo, lo que indica una cinética rápida y mejora en la estabilidad de la producción de H_2 cuando se recristaliza el Li_2CuO_2 .

Los productos de las isothermas cíclicas fueron caracterizados microestructuralmente por medio de un análisis adsorción-desorción de N_2 y SEM, observándose un aumento en el área superficial para los dos experimentos: $4.07\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra sin regeneración y de $5.31\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra donde se regeneró el cuprato de litio. Lo anterior debido a que los tamaños de grano son menores (5 a $20\text{ }\mu\text{m}$) a los de la muestra pristina, a causa de los procesos de descomposición, carbonatación y la recristalización que ocurren durante las isothermas cíclicas.

El segundo proceso realizado fue mediante un procedimiento simultáneo de hidroxilación-oxidación, en donde se suministró vapor de H_2O y CO al mismo tiempo. Se alcanzó un máximo de producción del 48 % después de 24 minutos y disminuyendo lentamente hasta 26 % después de 2 horas. Consecuentemente, se evaluó la producción cíclica de H_2 en ausencia y presencia de O_2 para regenerar la fase cristalina del cuprato y ocasionar la descarbonatación de la muestra entre cada ciclo. En este caso, la eficiencia de la producción de H_2 se mantuvo constante (36 y 40 %), lo cual muestra una mejora en la producción máxima de H_2 con respecto al proceso donde se suministran por separado los gases (H_2O y CO). Sin embargo, en este caso la producción de H_2 permanece relativamente constante durante 2 horas. Con esto, la producción total de H_2 es mucho mayor a la obtenida en los procesos consecutivos.

Los productos de las isothermas cíclicas fueron caracterizados microestructuralmente por medio de un análisis de adsorción-desorción de N_2 y SEM, observándose un leve aumento en el área superficial con respecto a la muestra pristina para los dos experimentos: $2.31\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra sin regeneración y de $1.39\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra donde se regeneró el cuprato de litio. Estos valores son mucho menores respecto a las muestras donde se prehidroxiló primero, debido a que el flujo de los gases ($CO-H_2O$) simultáneos no

destruye por completo la microestructura del Li_2CuO_2 . Lo anterior fue corroborado por medio de las micrografías donde se obtuvieron tamaños de grano entre 10 y 25 μm muy semejantes a la de la muestra original.

Finalmente, este trabajo de tesis presenta la evidencia experimental que un cerámico alcalino, como lo es el cuprato de litio, tiene la capacidad de producir H_2 a través del proceso de WGS, teniendo a demás la ventaja de capturar al CO_2 producido. Estas dos funciones ofrecen un beneficio a nivel industrial, ya que un solo material es capaz de producir una energía limpia (H_2), además de purificar la corriente de salida al capturar al CO_2 .

5. Bibliografía

1. Yu, C. H., Huang, C. H. & Tan, C.-S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption, *Aerosol and Air Quality Research*, 12: 745-769, (2012).
2. Arjan W. K., North M. & Urakawa A. CO₂ Catalysis. *Chem. Sus. Chem.*; 10: 1036-1038, (2017).
3. Dou B, Wang C, Song Y, Chen H, Jiang B, Yang M, Xu Y. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review. *Renew Sustain. Ener Rev*, 53: 536-546, (2016).
4. Santillán-Reyes G. & Pfeiffer H. J. *Greenhouse Gas Control*, 37, 862, (2008).
5. Voz de América-Redacción. Los gases de efecto invernadero vuelven a batir un récord, noviembre 09; (2015).
6. Global Climate Change. NASA/GISS (<http://climate.nasa.gov/> fecha de consulta 26 de Noviembre 2018).
7. NOAA. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division (2018). Aviable at: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>.
8. Manahan, S. *Environmental Science and Technology*. (Taylor & Francis, 1997).
9. Albo, A., Luis, P., & Irabin, A. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using a Cross-Flow Membrane Contactor and the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 11045-11051, (2010).

10. Global Climate Change. NASA/GISS (<http://climate.nasa.gov/> fecha de consulta 26 de noviembre 2018).
11. Aron, D. & Tsouris, C. Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review. *Sep. Sci. Technol.* 40: 321-348, (2005).
12. Pennline, H. W. et al. Progress in carbón dioxide capture and separation reserch for gasification-based power generation point sources. *Fuel Process. Technol.* 89: 897-907, (2008).
13. Sircar, S. Basic Research Needs for Desing of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 5435-5448, (2006).
14. Yang, R. T. Gas separation by adsorption processes. Imperial College Press. (1997).
15. Rubin, E., Meyer, L., & Coninck H. IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, pp. 18-30, (2005).
16. Choi, S., Drese, J. H., & Jones, W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus. Chem.* 2: 796, (2009).
17. Pfeiffer, H. Advances on alkaline ceramics as posible CO₂ captors. *ACS Sym. Ser.* 1056: 233-253, (2010).
18. Hoppe, R. & Rick H. *Zeitschrift Chemic.* 379: 157, (1970).
19. Palacios-Romero L. M. & Pfeiffer H. Lithium cuprate (Li₂CuO₂): A new possible ceramic material for CO₂ chemisorption. *Chem Lett*; 37: 862-863, (2008).

20. Oh-Ishi K., Matsukura Y., Okumura T., Matsunaga Y. & Kobayashi R. Fundamental research on gas-solid reaction between CO₂ and Li₂CuO₂ linking application for solid CO₂ absorbent. *J. Solid State Chem*; 211: 162-169, (2014).
21. Matsuka, Y., Okumura, T., Kobayashi, R. & Oh-ishi, K. Synthesis and CO₂ Absorption Properties of Single-phase Li₂CuO₂ as a CO₂ Absorbent. *Chem. Lett.* 39: 966-967 (2010).
22. Lara-García H. A., Alcántar-Vázquez B., Duan Y. & Pfeiffer H. CO chemical capture on lithium cuprate, through a consecutive CO oxidation and chemisorption bifunctional process. *J. Phys. Chem. C*; 120: 3798-3806, (2016).
23. Lara-García H. A., Alcántar-Vázquez B., Duan Y. & Pfeiffer H. Water steam effect during high CO₂ chemisorption in lithium cuprate (Li₂CuO₂) at moderate temperatures: experimental and theoretical evidence. *RSC Adv*; 5: 34157-65, (2015).
24. Lara-García H. A. & Pfeiffer H. High and efficient Li₂CuO₂-CO₂ chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition. *Chem. Eng. J*; 313: 1288-1294, (2017).
25. Thang, S., Lin, J. & Tan, K. L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂. *Catalysis Letters*, 51: 169-175, (1998).
26. Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J. & Norskov, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advanced Catalysis*, 47: 65-139, (2002).
27. Dou, B. L., Wang, C., Chen, H. S., Song Y. C. & Xie B. Z. Continuous sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38: 11902-11909, (2013).

28. Dou, B. L., Song, Y. C., Wang, C., Chen, H. S., Yang M. J. & Xu Y. J. Hydrogen production by enhanced-sorption chemical looping steam reforming of glycerol in moving-bed reactors. *Appl. Energy*, 130: 342-349, (2014).
29. Yong, A., Mata, V. & Rodrigues A. Adsorption of carbon dioxide at high temperature- A review. *Sep. Purif. Technol.* 26: 195-205, (2002).
30. Hughes, R., Lu, D., Anthony, E. & Wu, Y. Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO₂ in a fluidized bed combustor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 5529-5539, (2004).
31. Soo S, Gibbs R. A steam process for coal gasification. *Energy*; 4: 357–364, (1979).
32. Salhi N, Boulahouache A, Petit C, Kiennemann A, Rabia C. Steam reforming of methane to syngas over NiAl₂O₄ spinel catalysts. *Int J Hydrogen Energy* ; 36(17):11433–9, (2011).
33. LeValley T. L., Richard A. R. & Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies—A review. *Inter. J. Hydrogen Energy*; 39: 16983-17000 (2014).
34. Graciani, J. & Fdez. Sanz J. Designing a new generation of catalysts: Water gas shift reaction example. *Catalysis Today*, 240: 214-219, (2015).
35. Opalka S, Vanderspurt T, Radhakrishnan R, She Y, Willigan R. Design of water gas shift catalysts for hydrogen production in fuel processors. *J Phys: Condens Matter*; 20: 1-12, (2008).
36. Gradisher L., Dutcher B. & Fan M. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction. *Appl. Energy*; 139: 335-349, (2015).

37. LeValley T. L., Richard A. R. & Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies—A review. *Inter. J. Hydrogen Energy*; 39: 16983-17000 (2014).
38. Howaniec N. & Smolinski A. Steam co-gasification of coal and biomass e synergy in reactivity of fuel blends chars. *Inter. J. Hydrogen Energy*; 38: 16152-16160, (2013).
39. Monterroso R., Fan M., Argyle M. D., Varga K., Dyar D., Tang J., Sun Q., Towler B., Elliot K. W. & Kammen D. Characterization mechanism of gasification of powder river basin coal with composite catalyst for producing. *Appl Catal A*; 475: 116-126, (2014).
40. Popa T., Fan M., Argyle M. D., Slimane R. B., Bell D. A. & Towler B. F. Catalytic gasification of a powder river basin coal. *Fuel*; 103: 161-170, (2013).
41. Ren Z., Peng F., Chen B., Mei D. & Li J. A combined experimental and computational study of water-gas shift reaction over rod-shaped $Ce_{0.75}M_{0.25}O_2$ (M = Ti, Zr, and Mn) supported Cu catalysts. *Inter. J. Hydrogen Energy*; 42: 30086-30097, (2017).
42. Monterroso R., Fan M., Zhang F., Gao Y., Popa T., Argyle M. D., Towler B. & Sun Q. Effects of an environmentally-friendly, inexpensive composite iron e sodium catalyst on coal gasification. *Fuel*; 116: 341-349, (2014).
43. Popa T., Fan M., Argyle M. D., Dyar M. D., Gao Y., Tang J., Speicher E. A. & Kammen D. M. H_2 and CO_x generation from coal gasification catalyzed by a cost-effective iron catalyst. *Appl. Catal. A*; 464-465: 207-217, (2013).

44. Rhodes C., Williams B. P., King F. & Hutchings G.J. Promotion of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ high temperature water gas shift catalyst. *Catal. Commun*; 3: 381-384, (2002).
45. Fu Q., Deng W., Saltsburg H. & Flytzani-Stephanopoulos M. Activity and stability of low-content gold-cerium oxide catalysts for the water-gas shift reaction. *Appl. Catal. B*; 56: 57-68, (2005).
46. Liu X., Wang A., Yang X., Zhang T., Mou C. Y., Su D. S. & Li J. Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports. *Chem Mater*; 21: 410-418, (2009).
47. Ramírez-Reyna T., Ivanova S., Delgado J. J., Ivanov I., Idakiev V., Tabakova T., Centeno M. A. & Odriozola J. A. Viability of Au/CeO₂-ZnO/Al₂O₃ catalysts for pure hydrogen production by the water-gas shift reaction, *ChemCatChem*; 6: 1401-1409, (2014).
48. Wang C., Cai X., Chen Y., Chen Z. & Yang Z. Improved hydrogen production from glycerol photoreforming over sol-gel derived TiO₂ coupled with metal oxides, *Chem. Eng. J.*; 317: 522-532, (2017).
49. Ang M. L., Oemar U., Saw E. T., Mo L., Kathiraser Y., Chia B. H. & Kawi S. Highly active Ni/xNa/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction: effect of sodium on methane suppression. *ACS Catal*; 4: 3237-3248, (2014).
50. Devaiah D. & Smirniotis P. G. Effects of the Ce and Cr contents in Fe-Ce-Cr ferrite spinels on the high-temperature water-gas shift reaction. *Ind. Eng. Chem. Res*; 56: 1772-1781, (2017).
51. Živković L. A., Pohar A., Likozar B. & Nikačević N. M. Kinetics and reactor modeling for CaO sorption-enhanced high-temperature water-gas shift (SE-WGS) reaction for hydrogen production. *Appl. Energy*; 178: 844-855, (2016).

52.Li Y., Fu Q. & Flytzani-Stephanopoulos M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Appl. Catal. B*; 27: 179-191, (2000).

53.Qi X. & Flytzani-Stephanopoulos M. Activity and stability of Cu–CeO₂ catalysts in high-temperature water–gas shift for fuel-cell applications. *Ind Eng. Chem. Res*; 43: 3055-3062, (2004).

54.Wu Y. J., Díaz-Alvarado F., Santos J.C., Gracia F., Cunha A. F. & Rodrigues A. E. Sorption-enhanced steam reforming of ethanol: thermodynamic comparison of CO₂ sorbents. *Chem. Eng. Technol*; 35: 847-858, (2012).

55.Moreira M. N., Ribeiro A. M., Cunha A. F., Rodrigues A. E., Zabilskiy M., Djinoji P. & Pintar A. Copper based materials for water-gas shift equilibrium displacement. *Appl. Catal. B*; 189: 199-209, (2016).

56.Chaubey R., Sahu S., James O.O. & Maity S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renew Sustain. Energy Rev*; 23: 443-462, (2013).

57.Tzanetis K. F., Martavaltzi C.S. & Lemonidou A.A. Comparative energy analysis of sorption enhanced and conventional methane steam reforming, *Inter. J. Hydrogen Energy*; 37: 16308-16320, (2012).

58.Aceves-Olivas D. Y., Baray-Guerrero M. R., Escobedo-Bretado M. A., Marques-da Silva P. M., Salinas-Gutierrez J., Guzmán-Verderrain V., López-Ortiz A. & Collins-Martínez V. Enhanced ethanol steam reforming by CO₂ absorption using Ca, CaO*MgO or Na₂ZrO₃. *Inter. J. Hydrogen Energy*; 39: 16595-16607, (2014).

59.Halabi M. H., de Croon M., van der Schaaf J., Cobden P.D. & Schouten J. C. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane.

Part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. *Chem. Eng. J*; 168: 872-882, (2011).

60. Ochoa-Fernandez E., Rusten H. K., Jakobsen H. A., Ronning M., Holmen A. & Chen D. Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li_2ZrO_3 as sorbent: Sorption kinetic and reactor simulation. *Catal Today*; 106: 41-46, (2005).

61. Yancheshmeh M. S., Radfarnia H. R. & Iliuta M. C. High temperature CO_2 sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. *Chem. Eng. J*; 283: 420-444, (2016).

62. Vera E., Alcántar-Vázquez B., Duan Y. & Pfeiffer H. Bifunctional application of sodium cobaltate as a catalyst and captor through CO oxidation and subsequent CO_2 chemisorption process. *RSC Adv*; 6: 2162-2170, (2016).

63. Mendoza-Nieto J. A., Tehuacanero-Cuapa S., Arenas-Alatorre J. & Pfeiffer H. Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and hydrogen production through dry methane reforming process. *Appl. Catal. B*; 224: 80-87, (2018).

64. Cortes, H. F., Martinez-Yepes, P. N. & Albeiro-Valencia, H. *Fundamentos de Cristalografía*. (Elizcom, 2006).

65. López, R. H., *Adsorción en Sólidos Mesoporosos. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte* 19-51 (2004).

66. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).

67. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. . *Adsorption by powders and porous solids*. Ed. Academic Press, E. U. A., pp. 19, (1999).

68.Martin-Martinez, J. M. Evaluación de superficies de carbones. Adsorción física de gases y vapores por carbones (1990).

69.West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. (John Wiley & Sons, 2014).

70.Pérez, G. Espectrometría infrarroja. (2014). Aviable at: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja.

71.Smith, W. F. & Hashemi, J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. (Mc Graw-Hill, 2006).

72.Vázquez, G. & Echeverría, O. Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas. (Fondo de Cultura Económica USA, 2000).

73.Jadhav, S., Gaikwad, S., Nimse, M. & Rajbhoj, A. Copper Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity. J. Clust. Sci. 22: 121-129 (2011).