



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio del mecanismo de oxidación–captura de CO en el Li_2MnO_3 para
enriquecimiento de H_2 proveniente de gas de síntesis

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Carlos Hernández Fontes

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
Instituto de Investigaciones en materiales, UNAM

Ciudad de México, Agosto 2020.



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

**Estudio del mecanismo de oxidación–captura de CO en el Li_2MnO_3
para enriquecimiento de H_2 proveniente de gas de síntesis**

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

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Carlos Hernández Fontes



Ciudad de México,

2020

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, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo financiero de los proyectos de investigación SENER-CONACYT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-201419). Además, agradezco a CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría (No. CVU 838889).

Agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz y del Dr. Omar Novelo Peralta en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

Finalmente, agradezco a los miembros del jurado por sus valiosas observaciones, comentarios y correcciones:

Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Índice

Agradecimientos oficiales	I
Índice	II
Resumen	V
Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	2
<i>1.1. Problemática energética y ambiental</i>	2
<i>1.2. Celdas de combustible</i>	3
<i>1.3. Producción de hidrógeno</i>	4
<i>1.3.1. Reformado húmedo de metano</i>	5
<i>1.3.2. Reformado seco de metano</i>	5
<i>1.3.3. Descomposición catalítica de metano</i>	6
<i>1.3.4. Pirólisis y gasificación de biomasa</i>	7
<i>1.4. Separación de hidrógeno en gas de síntesis</i>	8
<i>1.4.1. Separación criogénica</i>	9
<i>1.4.2. Permeación selectiva con membranas poliméricas</i>	11
<i>1.4.3. Separación selectiva con membranas metálicas densas</i>	12
<i>1.4.4. Adsorción por cambio de presión</i>	13
<i>1.5. Materiales cerámicos alcalinos</i>	14
<i>1.5.1. Mecanismo de captura de CO₂</i>	15
<i>1.5.2. Oxidación – captura de CO</i>	17
<i>1.5.3. Regeneración</i>	19
<i>1.6. Li₂MnO₃ como material prometedor para la remoción de CO y CO₂ en gas de síntesis</i>	21
Capítulo II. Hipótesis	25
Capítulo III. Objetivo	26

Capítulo IV. Metodología	27
<i>IV.1. Síntesis de Li_2MnO_3</i>	27
<i>IV.2. Caracterización</i>	28
<i>IV.2.1. Difracción de rayos X de polvos</i>	28
<i>IV.2.2. Adsorción – desorción de nitrógeno</i>	29
<i>IV.2.3. Microscopía electrónica de barrido</i>	30
<i>IV.3. Pruebas de estabilidad térmica.</i>	31
<i>IV.3.1. Análisis termogravimétrico</i>	31
<i>IV.3.2. Espectrometría de masas acoplada a un reactor.</i>	32
<i>IV.4. Estudio del efecto de la presión parcial de CO_2 en el proceso de oxidación–captura de CO.</i>	33
<i>IV.4.1. Experimentos dinámicos</i>	33
<i>IV.4.2. Experimentos isotérmicos</i>	33
<i>IV.5. Ciclabilidad del Li_2MnO_3 en la oxidación – captura de CO</i>	34
<i>IV.6. Pruebas de oxidación selectiva de CO en presencia de hidrógeno</i>	35
<i>IV.6.1. Efecto del hidrógeno en el proceso de oxidación–captura de CO</i>	35
<i>IV.6.2. Enriquecimiento de hidrógeno en una mezcla $\text{H}_2\text{-CO}$</i>	36
Capítulo V. Resultados	37
<i>V.1. Caracterización</i>	37
<i>V.2. Estabilidad térmica</i>	39
<i>V.3. Oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3</i>	41
<i>V.4. Efecto de la velocidad espacial</i>	50
<i>V.5. Efecto de la presión parcial de CO_2</i>	56
<i>V.6. Estudio cinético del proceso de oxidación – captura de CO</i>	77
<i>V.7. Ciclabilidad del Li_2MnO_3 en la oxidación – captura de CO</i>	86
<i>V.8. Efecto del hidrógeno en el proceso de oxidación–captura de CO</i>	91

Capítulo VI. Resumen de resultados	104
Capítulo VII. Conclusiones	107
Referencias	109

Resumen

Actualmente, una de las mayores problemáticas mundiales es la emisión de gases de efecto invernadero de origen antropogénico, derivada de la quema de combustibles fósiles. En este sentido el hidrógeno (H_2) como un vector energético es una posible solución para satisfacer la demanda energética mundial y mitigar estas emisiones. Sin embargo, la producción de hidrógeno se realiza a altas temperaturas e involucra la formación de óxidos de carbono (CO y CO_2) como gases contaminantes, cuyos métodos de separación suelen ser costosos por etapas de enfriamiento y/o compresión, o por los materiales empleados. Por ello es importante el estudio de nuevos y diferentes materiales que sean capaces de capturar estos gases contaminantes a altas temperaturas.

El presente trabajo desarrolla un estudio de las propiedades del manganito de dos litios o de dilutio (Li_2MnO_3) en el proceso de captura de óxidos de carbono (CO y CO_2) presentes en el gas de síntesis, enfocado en el mecanismo de oxidación – captura de CO a altas temperaturas. Inicialmente, el Li_2MnO_3 se sintetizó mediante una reacción de estado sólido y se caracterizó por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción – desorción de N_2 . Posteriormente, se analizó el material termogravimétricamente, entre 30 y 950 °C, en atmósferas de composición variable de CO , CO_2 , O_2 , N_2 e H_2 . Los resultados muestran que el material únicamente presenta ganancia de masa en presencia de CO y ausencia de O_2 .

Además, se analizó isotérmicamente al Li_2MnO_3 en presencia de CO (al 5%, diluido en N_2) entre 550 y 700 °C. Con base en estos resultados se describe el mecanismo de oxidación – captura de CO ; el cual involucra la oxidación de CO a CO_2 por la reacción del CO con iones superficiales de O^{2-} del Li_2MnO_3 , produciendo la reducción de iones Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{2+} , lo que desestabiliza la red cristalina y permite la difusión de Li^{1+} y O^{2-} . Estos procesos propician la quimisorción de CO_2 como carbonato de litio, con la formación de una fase intermedia de $LiMnO_2$, la cual continúa reaccionando hasta formar MnO . Al realizar un estudio cinético se determinaron las constantes de rapidez de reacción y se determinó que

este proceso presenta una entalpia de activación (ΔH^\ddagger) de 172.7 kJ/mol y una entropía de activación de (ΔS^\ddagger) -112.8 J/mol·K.

El estudio realizado incluye el análisis del efecto de la velocidad espacial, entre 24 y 60 L g⁻¹ h⁻¹, en el proceso de oxidación captura de CO. Los resultados obtenidos sugieren que la eficiencia del proceso de oxidación – captura de CO disminuye con el incremento de la velocidad espacial. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la presencia de CO₂ entre 550 y 800 °C, utilizando presiones parciales de CO₂ de 0.03, 0.05 y 0.1 manteniendo constante la presión parcial de CO en 0.05. Los resultados indican que el incremento de la presión parcial de CO₂ desplaza la captura de CO a mayor temperatura y disminuye la eficiencia del proceso entre 550 y 700 °C.

El Li₂MnO₃ mostró capacidad de regeneración parcial al ser tratado térmicamente durante 5 horas en aire sintético a 675 °C. Manteniendo una eficiencia, para el proceso de oxidación – captura de CO, de entre 82 y 76 % durante 6 ciclos. La eficiencia continuó disminuyendo hasta el 57 % al cabo de 10 ciclos. Asimismo, se observa que la regeneración de la fase cristalina es menor para el décimo ciclo con respecto al primero.

Finalmente, se estudió al Li₂MnO₃ en una mezcla de H₂ y CO (gas de síntesis) dinámicamente, entre 30 y 850 °C, e isotérmicamente, entre 575 y 675 °C. Los resultados mostraron la oxidación preferente de CO, entre 3 y 5 veces mayor a la oxidación de H₂ a H₂O. Asimismo, se observa un incremento en la ganancia de masa, asociado al incremento de la basicidad de la superficie por la formación de hidróxido de litio, lo que favorece la captura de CO₂.

El Li₂MnO₃ presenta las propiedades químicas y fisicoquímicas adecuadas para ser un material potencial para la separación de CO en gas síntesis, permitiendo obtener un gas enriquecido en hidrógeno. Por supuesto el material y el proceso de oxidación – captura preferente de CO deben ser optimizados para su posible aplicación industrial.

Introducción

Las tecnologías basadas en hidrógeno parecen ser una respuesta prometedora a la crisis ambiental, producto de la quema excesiva de combustibles fósiles. Particularmente, las celdas de combustible que producen energía eléctrica, a través de la reacción química entre hidrógeno y oxígeno, mitigan drásticamente el impacto ambiental al minimizar las emisiones de óxidos de carbono al ambiente.

Entonces, ¿por qué no se ha implementado esta tecnología a gran escala? Una de las problemáticas fundamentales de la implementación de las celdas de combustibles es la producción de hidrógeno de alta pureza, específicamente, libre de monóxido de carbono. Las rutas típicas de producción de hidrógeno ocurren a alta temperatura e involucran la formación de dióxido de carbono y monóxido de carbono, ambos considerados gases de efecto invernadero. Por lo que, es necesario implementar métodos de separación, en general, altamente costosos para la purificación de hidrógeno.

Una respuesta a esta problemática parecen ser los materiales cerámicos alcalinos, los cuales han demostrado propiedades fisicoquímicas y químicas que permiten la captura de los óxidos de carbono a altas temperaturas. Por lo que, implementarlos en los procesos de producción de hidrógeno evitará el uso de métodos de separación posteriores, reduciendo los costos y las emisiones de gases de efecto invernadero. De esta propuesta surge el estudio del manganito de dos litios o de dilutio (Li_2MnO_3) para la captura selectiva de monóxido de carbono en un flujo de gas que contenga hidrógeno.

Capítulo I. Antecedentes

I.1. Problemática energética y ambiental

Hoy en día, el cambio climático es una problemática que atañe a todo el mundo. La producción de gases de efecto invernadero (*Greenhouse Gas*, GHGs, por sus siglas en inglés) es el factor preponderante en el calentamiento global. Entre los gases que contribuyen al calentamiento global se encuentran el óxido nitroso (N₂O), los gases fluorados, el metano (CH₄), el vapor de agua (H₂O), el monóxido de carbono (CO) y, principalmente, el dióxido de carbono (CO₂). Más del 76 % de las emisiones de gases de efecto invernadero, de origen antropogénico, están asociadas a la emisión de CO₂ a la atmósfera.¹⁻⁴

La presencia de estos gases en la atmósfera produce el efecto invernadero que es un proceso natural que incrementa la temperatura de la superficie terrestre con respecto a la temperatura que tendría únicamente por la radiación emitida por el Sol, alrededor de 255 K (-18 °C). En general, los gases de efecto invernadero no absorben la radiación ultravioleta y visible proveniente del Sol. En cambio, absorben la radiación infrarroja reflejada por la superficie terrestre, provocando que las moléculas de estos gases pasen a un estado excitado, el que al relajarse emitirá nuevamente radiación infrarroja hacia la superficie, ocasionando que la temperatura incremente hasta 33 °C. El efecto invernadero es un proceso necesario para la vida en la Tierra, pero el constante incremento en las emisiones de CO₂ de origen antropogénico incrementan más la temperatura de la atmósfera, dañando el equilibrio de los ecosistemas y perjudicando la vida en la Tierra.^{5,6}

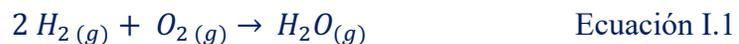
A partir de la revolución industrial (1750) la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha incrementado de 278 ppm, por la introducción de la máquina de vapor, hasta 411 ppm en 2019. Sin embargo, alrededor del 75% de este incremento ocurrió de 1950 (310 ppm) al año 2019 (411 ppm). Es decir, en los últimos 70 años se ha incrementado en una tercera parte las emisiones de CO₂.^{3,7-10} De acuerdo con diversos estudios, la quema de combustibles fósiles es responsable de más del 70 % de las emisiones de CO₂,

siendo su principal fuente. Esto se debe a que, el 85 % de la demanda energética global es proveída a través de la quema de combustibles fósiles como carbón, gasolina y gas natural.^{7,11-13} Además, la población mundial ha incrementado significativamente de 2 mil 600 millones de personas, en 1950, a 7 mil millones en 2011; con una proyección estimada de 9 mil 700 millones para 2050.^{1,14,15} El acelerado crecimiento demográfico provocará que la demanda energética se duplique, lo que involucrará un incremento en las emisiones de dióxido de carbono.¹³⁻¹⁶

De esta problemática surge la necesidad de investigar y desarrollar tecnologías basadas en combustibles libres de emisiones de óxidos de carbono (CO y CO₂). En este sentido, las tecnologías basadas en hidrógeno y las celdas de combustible ofrecen una alternativa prometedora, ambiental y económicamente viable; al utilizar hidrógeno como vector energético.¹⁷⁻²⁰ La reacción entre hidrógeno y oxígeno es altamente energética por la formación de agua, lo que lo hace un gas que puede ser utilizado en motores de combustión interna, o bien en celdas de combustible para producir electricidad libre de emisiones de óxidos de carbono.^{18,21-23}

I.2. Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía química en energía eléctrica que opera a alta temperatura (figura I.1). El principio de funcionamiento de este tipo de sistemas es la reacción química entre hidrógeno y oxígeno (ecuación I.1) a través de dos electrodos (generalmente de paladio) y un electrolito (que depende del tipo de celda de combustible). En el ánodo ocurre la oxidación del gas hidrógeno, produciendo electrones (e⁻) y protones (H⁺). Los electrones fluyen a través de un circuito eléctrico hacia el cátodo, lo que produce un flujo de corriente eléctrica de 0.7 V. En contraparte, los protones fluyen por el electrolito hacia el cátodo, en donde en conjunto con los electrones, formados, y el oxígeno producen agua (H₂O).^{18,21,23}



La diferencia de potencial producida por una celda de combustible es baja (0.7 V); por lo que, dependiendo de la aplicación deseada se deberán acoplar en serie varias celdas de combustible hasta obtener la diferencia de potencial óptima para su aplicación.^{21,23}

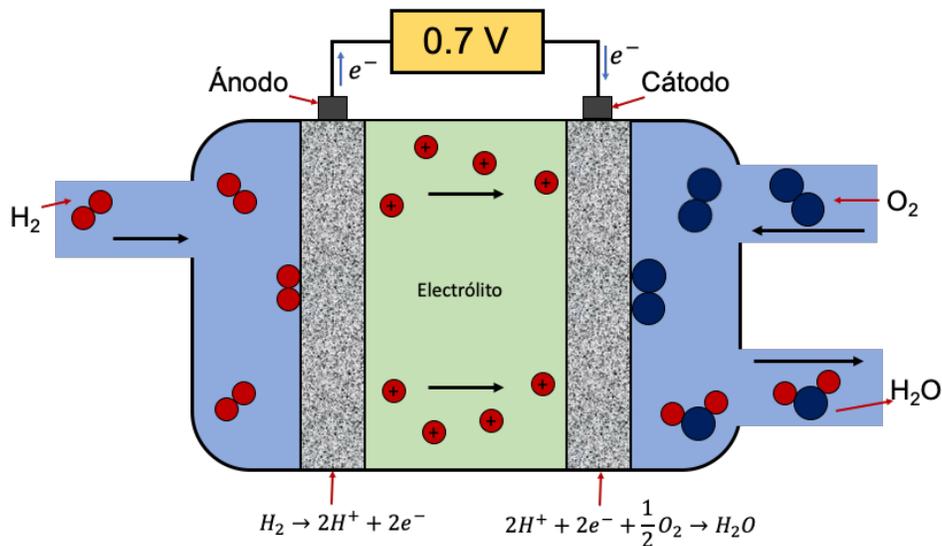


Figura I.1. Representación esquemática de una celda de combustible.^{21,23}

Este tipo de dispositivos ofrecen la ventaja de producir energía eléctrica sin emitir óxidos de carbono a la atmósfera. Sin embargo, el hidrógeno no es un gas presente en la atmósfera en concentraciones lo suficientemente altas para extraerlo atmosféricamente de manera continua. Motivo por el cual se han estudiado diferentes procesos de producción de hidrógeno a partir de distintas materias primas que lo contengan.^{21,24,25}

I.3. Producción de hidrógeno

En la Tierra, el hidrógeno (H₂) conforma el 0.2 % de la composición de los gases atmosféricos, un porcentaje que se considera insuficiente para satisfacer la demanda energética actual. Por lo que, se requiere de procesos por los cuales se pueda producir hidrógeno a partir de otras materias primas que lo contengan; por ejemplo, agua (H₂O), amoníaco (NH₃), metano (CH₄), metanol (CH₃OH) y otros hidrocarburos.^{19,21,25} En este trabajo abordaremos la producción de hidrógeno como gas de síntesis (mezcla de H₂ y CO) a partir de diversos métodos (llamados tecnologías de procesamiento de combustibles) que involucren el metano como materia prima.

I.3.1. Reformado húmedo de metano

Industrialmente, el proceso más ampliamente utilizado para producir gas de síntesis es el reformado húmedo de metano en presencia de catalizadores basados en níquel (ecuación I.1). Las condiciones típicas de temperatura, en las que se realiza el reformado húmedo de metano, son entre 750 y 1450°C, en condiciones de presión de 5 a 25 atmósferas.²⁶⁻³¹



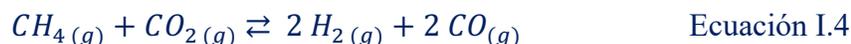
Operativamente, se requiere de una relación de 3 a 1 de vapor de agua por mol de metano ($H_2O/CH_4=3$). El exceso de vapor de agua ocasiona que, simultáneamente, se lleve a cabo la reacción de intercambio químico agua – gas (*Water-Gas Shift*, WGS, por sus siglas en inglés, ecuación I.2). Esto provoca que, el gas producido sea en una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.³²⁻³⁴



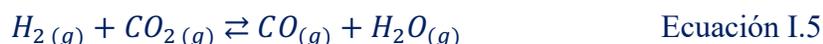
El reformado húmedo de metano presenta una eficiencia de hasta el 78 %. Sin embargo, al ser una reacción endotérmica ($\Delta H^0_{298.15\text{ K}} = 206 \text{ kJ/mol}$) el exceso de vapor de agua necesario incrementa los costos significativamente. Además, el proceso involucra altas emisiones de dióxido de carbono de 10 kg por cada kilogramo de hidrógeno producido (alrededor de 0.4 m³ de CO₂ por m³ de H₂).^{33,35} En consecuencia, se han investigado procesos alternativos al reformado húmedo de metano, para la producción de hidrógeno, como el reformado seco de metano y la descomposición catalítica de metano.

I.3.2. Reformado seco de metano

El reformado seco de metano (ecuación I.4) puede reducir a la mitad las emisiones de CO₂ asociadas a la producción de hidrógeno a partir de metano (alrededor de 0.2 m³ de CO₂ por cada metro cúbico de H₂ producido). Además, durante este proceso se utiliza dióxido de carbono de origen antropogénico, lo que mitiga drásticamente las emisiones de gases de efecto invernadero.^{27,35,36}



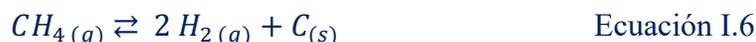
El gas de síntesis producido se encuentra en una relación $H_2/CO=1$, la cual es una relación adecuada para la producción de largas cadenas de hidrocarburos, dimetil éter y derivados oxigenados (metanol), a través, del proceso Fischer–Tropsch.^{27,37–39} Sin embargo, la relación de H_2/CO suele ser menor a uno, debido a que durante el proceso ocurre, simultáneamente, la reacción de intercambio químico agua – gas inversa (*Reverse Water-Gas Shift, RWGS*, por sus siglas en inglés, ecuación I.5).³⁶



Energéticamente, los costos son menores para la reacción de reformado de metano con respecto al reformado húmedo de metano a pesar de ser una reacción más endotérmica ($\Delta H^0_{298.15\text{ K}}=247\text{ kJ/mol}$ y 206 kJ/mol , respectivamente).^{27,36} No obstante, el gas de síntesis producido no se encuentra lo suficientemente enriquecido en hidrógeno para utilizarlo en celdas de combustible que permitan el desarrollo de una economía basada en hidrógeno.

I.3.3. Descomposición catalítica de metano

Una de las rutas estudiadas para la producción de hidrógeno libre de óxidos de carbono (CO y/o CO_2) es la descomposición de metano (ecuación I.6). La cual ocurre, típicamente, entre 1200 y $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Para disminuir la temperatura del proceso, es necesario el uso de catalizadores basados en níquel, hierro y cobalto.^{40–42}



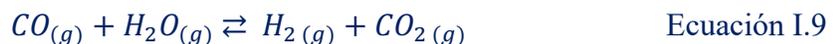
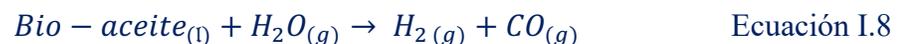
El hidrógeno producido, al no contener CO_x , puede ser empleado directamente en celdas de combustible. Por lo cual, este proceso es de sumo interés para el desarrollo de una economía basada en hidrógeno. Sin embargo, debido a las altas temperaturas ($T>600\text{ }^\circ\text{C}$) a las que ocurre la reacción, los catalizadores se ven drásticamente desactivados por el depósito de carbono que encapsula y desactiva las partículas metálicas.^{42,43} Es así como, se desarrolla la investigación de soportes (CeO_2 y Al_2O_3) que mitiguen la desactivación del catalizador.^{43–45}

Es importante destacar que la producción de hidrógeno obtenida por este proceso dependerá de un combustible fósil, un recurso no renovable. De este hecho surge la necesidad de investigar fuentes de hidrógeno renovables, tal es el caso de la biomasa.

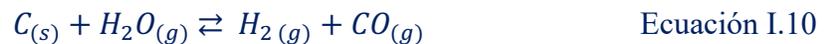
I.3.4. Pirólisis y gasificación de biomasa

La biomasa se define como toda materia orgánica de origen vegetal susceptible de ser utilizada energéticamente o como precursor de bio-diésel, etanol o metanol. Se le considera como un emisor neutro de CO₂, ya que libera al ambiente la cantidad equivalente de CO₂ que es removido por el proceso de fotosíntesis; por lo que, el uso de biomasa no incrementa la huella de carbono.^{17,46-48} Si bien, la biomasa puede ser utilizada directamente como un combustible, la utilidad de ésta radica en su procesamiento para la obtención de productos de valor agregado como: bio-diésel, bio-etanol, bio-metano y gas de síntesis que puede utilizarse en reacciones de Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos de mayor peso molecular.^{24,46}

La pirólisis y gasificación de biomasa son rutas posibles para la producción de hidrógeno, como gas de síntesis. El proceso de pirólisis de biomasa consiste en la descomposición térmica de ésta en un ambiente libre de oxígeno entre 300 y 500 °C, en la que se obtienen como productos principales hidrógeno y bio-aceite (ecuación I.7). El bio-aceite es una mezcla de ácidos carboxílicos (ácido fórmico y acético, principalmente), aldehídos, alcoholes y fenoles. Sin embargo, los productos que se forman durante la pirólisis dependerán de la biomasa utilizada, el reactor, la temperatura, el tiempo de tratamiento y la rampa de calentamiento. Los bio-aceites producidos son utilizados en un subsecuente reformado húmedo con catalizadores de níquel, entre 750 y 850 °C, para producir hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono (ecuaciones I.8 y I.9).^{24,46}



El proceso de gasificación de biomasa involucra la descomposición térmica de biomasa en una atmósfera hasta obtener carbono vegetal. Este proceso involucra tres etapas principales: (1) la pirolisis de biomasa en una atmósfera inerte, entre 300 y 500 °C, que produce hidrógeno y bio-aceites; (2) el auto reformado térmico y/o craqueo químico de los bio-aceites y gases que se puedan formar de la descomposición térmica, entre 500 y 800 °C; lo que produce hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y carbono vegetal, entre otros gases; y (3) la gasificación con vapor de agua del carbono vegetal formado, para producir hidrógeno como gas de síntesis a altas temperaturas (ecuación I.10).^{17,24,46,49}



Las celdas de combustible requieren hidrógeno con una concentración de monóxido de carbono menor a 100 ppm.^{42,45} En consecuencia, es necesario un proceso ulterior de purificación o separación de hidrógeno del monóxido de carbono y del dióxido de carbono que se puedan formar.

I.4. Separación de hidrógeno en gas de síntesis

Las diferentes tecnologías existentes de producción de hidrógeno conllevan la formación de diferentes impurezas, principalmente, monóxido de carbono y dióxido de carbono; además de algunos hidrocarburos, sulfuro de hidrógeno (H₂S), metano y nitrógeno.⁵⁰⁻⁵² Con el objetivo de utilizar el gas obtenido en celdas de combustible, es necesario un proceso de purificación de hidrógeno.

Los métodos principales para la purificación de hidrógeno son la separación criogénica, la permeación selectiva con membranas poliméricas, la separación selectiva con membranas metálicas densas y la adsorción por cambio de presión (*Pressure Swing Adsorption, PSA*, por sus siglas en inglés).⁵¹

I.4.1. Separación criogénica

El proceso de separación criogénico es el método más antiguo de purificación de gas de síntesis, para obtener hidrógeno y monóxido de carbono. Este proceso consiste en la licuefacción del gas, por medio de una serie de etapas de enfriamiento y compresión. Posteriormente, la fase líquida es separada de la fase gaseosa. Dependiendo de la fase en la que se encuentre el gas de interés, se continúa licuando el gas para extraer los contaminantes menos volátiles y así purificar el gas que no se ha licuado; o bien, se destila la fase líquida a altas presiones para recuperar el gas de interés. Las columnas de destilación operan a baja temperatura (entre 67 y 120 K).^{50,53-55} Los dos procesos principales, a gran escala, de separación criogénica son la condensación parcial y el lavado de metano.^{50,53}

I.4.1.A Condensación parcial

La condensación parcial consiste en etapas sucesivas de enfriamiento del gas de síntesis a altas presiones para la licuefacción de CO, N₂ y CH₄, en donde el gas residual contiene H₂, aproximadamente, al 98%. Típicamente, este proceso se realiza en condiciones de presión de entre 20 y 60 atm con etapas sucesivas de enfriamiento a 120, 100, 77 y 67 K. Las bajas temperaturas se alcanzan por la despresurización a 1.7 atm de la fase líquida, una vez que ha sido separada, en un intercambiador de calor. El hidrógeno se encuentra en la fase gas y presenta de 2 a 3% de monóxido de carbono, debido a que la pureza de la fase gas depende de la temperatura más baja de condensación. De modo que, para incrementar la pureza es necesario oxidar el CO a CO₂; este último es removido por compresión y enfriamiento.^{50,53,56,57}

El método de separación por condensación parcial es utilizado para gases de alimentación a altas presiones y con una alta relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono. El hidrógeno producido es el adecuado para procesos que requieran bajos porcentajes de pureza y las impurezas de monóxido de carbono no sean importantes.^{53,56}

I.4.1.B Lavado de metano

El lavado de metano consiste en utilizar CH_4 líquido para absorber CO del gas de síntesis. El hidrógeno resultante de este proceso contiene una concentración de monóxido de carbono en órdenes de partes por millón (ppm); sin embargo, contiene metano al 2–3%. En este proceso el flujo de alimentación (gas de síntesis) pasa primero por un proceso de adsorción a bajas presiones para retirar vapor de agua y CO_2 . Posteriormente, el gas es enfriado en nitrógeno líquido y transferido a una cámara de reflujo con metano líquido; durante esta etapa el CO presente en el gas se disuelve en el metano líquido. Esto produce un gas de hidrógeno con impurezas de CO del orden de ppm, pero con un porcentaje de metano del 2 al 3 %. Además, la fase líquida que contiene CH_4 , CO e H_2 pasa por un proceso de destilación para producir una mezcla de H_2/CH_4 , que es utilizado como combustible durante el proceso. Asimismo, se obtiene CO como un producto de separación. Finalmente, el excedente de metano de los lavados realizados es utilizado como combustible para calentar las columnas de destilación o para la compresión de los gases.^{53,56}

El proceso de lavado de metano se encuentra favorecido para gases de alimentación a bajas presiones con una baja relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono. Es recomendado para producir hidrógeno que requiera una mayor pureza y bajas concentraciones de CO.^{53,56}

La separación criogénica, por condensación parcial o por lavado de metano, involucra altos costos, debido al enfriamiento del gas de síntesis (producido a altas temperaturas). Además, el hidrógeno obtenido por condensación parcial no presenta la pureza requerida para su utilización en celdas de combustible por la presencia de CO (~3%). Mientras que el proceso de lavado de metano utiliza un gas de efecto invernadero que es quemado o liberado a la atmósfera una vez deja de ser útil para el proceso; lo que no es deseable, una vez que las tecnologías basadas en hidrógeno buscan reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

I.4.2. Permeación selectiva con membranas poliméricas

Las membranas poliméricas son barreras físicas semipermeables que ofrecen muchas ventajas, en comparación con la destilación criogénica, para la separación de gases. Entre las que se encuentran: menor costo energético, bajo costo de producción, facilidad de procesamiento y maleabilidad mecánica.^{53,58-60} Las membranas más conocidas son basadas en polisulfonas, poliimididas y acetato de celulosa, en las que el proceso de separación es realizado a temperaturas moderadas (30–100 °C).^{56,58,59}

El mecanismo de transporte de gas en las membranas poliméricas se puede dividir en dos grandes rubros: membranas porosas o no porosas (figura I.2). Las membranas porosas pueden seguir los mecanismos de difusión de Knudsen (las moléculas colisionan más frecuentemente con las paredes de los poros que con otras moléculas en fase gas), de superficie (las moléculas se adsorben en la superficie de las paredes del poro y se difunden a lo largo del poro por gradiente de concentración), de condensación capilar (la interacción entre las moléculas del gas y las paredes del poro provocan la condensación de la fase gas, controlando la difusión a lo largo de la membrana) y de tamizado molecular (el tamaño de poro limita la difusión de especies de mayor tamaño). En cambio, las membranas no porosas siguen el modelo de disolución – difusión (el gas se disuelve en la membrana y posteriormente se difunde a lo largo de ésta).^{58,59}

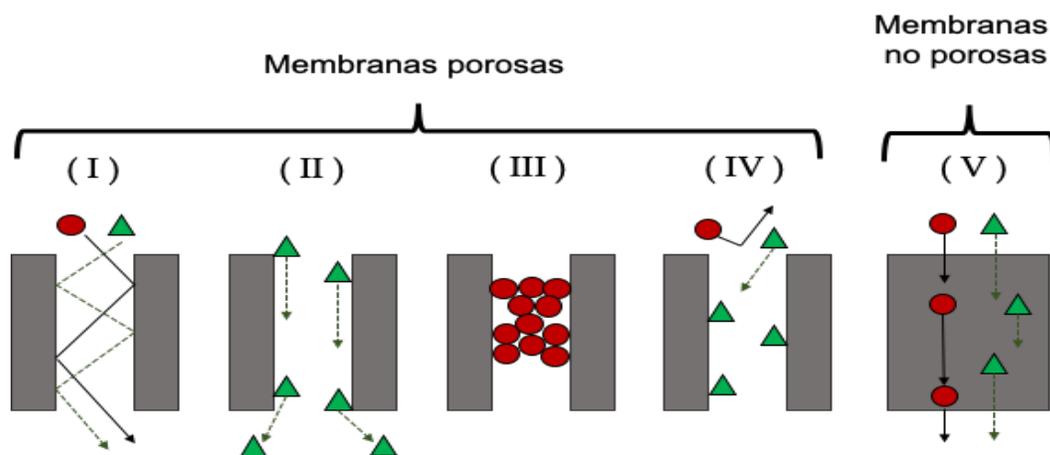


Figura I.2. Mecanismos de difusión en membranas porosas: (I) difusión de Knudsen, (II) difusión superficial, (III) condensación capilar y (IV) tamizado molecular; y no porosas: (V) mecanismo de disolución – difusión.⁵⁹

Particularmente, se emplean membranas no porosas para la separación de hidrógeno en gas de síntesis para favorecer la selectividad e incrementar la pureza del hidrógeno. La permeación del gas (P), a través de este tipo de membranas, depende de la difusión (D) y de la solubilidad del gas (S) en la membrana (ecuación I.11).^{58,60}

$$P = D \cdot S \quad \text{Ecuación I.11}$$

La difusión del gas incrementa con la temperatura y con el volumen libre del polímero (espacio en la membrana no ocupado por el polímero, debido a su arreglo molecular). Por otro lado, la solubilidad del gas disminuye con la temperatura e incrementa con la condensabilidad del gas en la membrana y el aumento del tamaño de la molécula. Asimismo, la selectividad en la permeación de un gas se refiere al coeficiente de la difusión de las especies permeadas.^{58,60}

A pesar de las ventajas económicas que ofrecen las membranas poliméricas, estas no son competitivas en procesos a gran escala. Además, el hidrógeno obtenido presenta una pureza de ~90 % con alrededor del 6 % de CO, lo que lo hace un método de purificación no adecuado para producir hidrógeno para celdas de combustible.^{58,59,61,62}

I.4.3. Separación selectiva con membranas metálicas densas

Las membranas metálicas densas son utilizadas para la separación selectiva de hidrógeno para producir hidrógeno de alta pureza. La separación de hidrógeno mediante este tipo de membranas se basa en el mecanismo de disolución – difusión que describe el transporte de H₂ en un proceso de 6 etapas: (1) La adsorción de hidrógeno molecular en la superficie de la membrana; (2) la disociación del hidrógeno molecular en hidrógeno atómico (H[•], como radical) en la interfase; (3) la disolución de hidrógeno atómico (H[•]) en la estructura cristalina de la membrana metálica; (4) la difusión del H[•] en la membrana a través de sitios intersticiales; (5) la recombinación de H[•] a su forma molecular H₂, en la interfase de la cara opuesta de la membrana; y (6) la desorción de hidrógeno molecular (H₂).^{52,60,63,64}

Las membranas de paladio (Pd) presentan la mejor difusión y selectividad en la separación de hidrógeno.^{52,65} Debido a que la difusión de hidrógeno incrementa con la temperatura, el gradiente de presión entre los dos lados de la membrana y la reducción en el espesor de ésta; la temperatura óptima de operación es de 500 °C con un espesor de membrana de 0.001 pulgadas, logrando que la purificación de hidrógeno sea económicamente viable.^{66,67} Estas condiciones permiten que la selectividad del hidrógeno sea esencialmente perfecta en mezclas gaseosas como consecuencia de que el transporte de especies se encuentra restringido por los defectos en la membrana.^{52,60,65}

El proceso de separación con membranas de paladio permite la producción de hidrógeno de ultra alta pureza. Sin embargo, la producción de éstas es altamente costoso y debido a las condiciones de operación, las membranas deben de cambiarse rutinariamente por el estrés térmico que sufren. Además, en ambientes que contienen alto contenido de monóxido de carbono la superficie de la membrana es desactivada por la adsorción de CO, lo que limita la difusión de hidrógeno.^{52,66-68}

I.4.4. Adsorción por cambio de presión

La adsorción de contaminantes como técnica de purificación de gases se encuentra en constante investigación y desarrollo desde hace 50 años. Uno de los procesos de gran interés para la industria de procesamiento de gases es la adsorción por cambio de presión (*Pressure Swing Adsorption, PSA*, por sus siglas en inglés) debido a su versatilidad, bajo coste energético y ventaja económica frente a técnicas de separación tradicionales.⁶⁹⁻⁷¹

La adsorción por cambio de presión consiste, generalmente, en la adsorción a altas presiones de la especie química de interés, o de los contaminantes, en un adsorbente sólido. Posteriormente, éste es regenerado reduciendo la presión del sistema a la presión atmosférica, lo que provoca la desorción de las especies previamente adsorbidas. La desorción por cambio de presión ofrece la ventaja de que es más rápido cambiar la presión de un flujo de gas que modificar la temperatura, lo que incrementa la velocidad de los ciclos de adsorción–desorción en el proceso de purificación. Cabe destacar que si los componentes del flujo de gas son

fuertemente adsorbidos es preferible el cambio de temperatura para evitar condiciones de alto vacío (económicamente no rentable).^{69,71-73}

Industrialmente, el proceso de adsorción por cambio de presión para la purificación de hidrógeno (conocido como Gemini-9) utiliza 6 columnas paralelas con zeolita tipo 5A como adsorbente y 3 columnas paralelas de zeolita 5A con carbón activado dopado con Cu^+ , como adsorbente. Las condiciones en las que el proceso ocurre son con un flujo de alimentación a 18 atm y 21 °C, con etapas de despresurización a presión atmosférica.^{53,69,74}

La purificación de hidrógeno utilizando este proceso permite obtener hidrógeno con la pureza requerida (99.999%) para su utilización en celdas de combustible. Por otro lado, el hidrógeno recuperado es el 80 % del presente en el flujo de alimentación.^{69,74} Debido a que el proceso requiere de altas presiones y de temperatura ambiente para llevarse a cabo, el flujo de alimentación (gas de síntesis) debe ser enfriado (temperatura de salida típica superior a 700 °C) y comprimido después de producirse.²⁶ Lo anterior, es desfavorable energética y económicamente para producciones de gran escala, mientras que a escalas moderadas es más rentable en comparación con métodos de separación como la destilación criogénica.^{69,71,72,74}

En este sentido, se continúa investigando y desarrollando métodos de adsorción y adsorbentes para mejorar la eficiencia del proceso. Es así como surgen los materiales cerámicos alcalinos que presentan características interesantes para la adsorción y quimisorción, a altas temperaturas, de gases como CO y CO₂ que son los contaminantes principales del gas de síntesis.

I.5. Materiales cerámicos alcalinos

En general, los materiales cerámicos alcalinos son descritos como óxidos bimetálicos que contienen al menos un elemento de la familia de los metales alcalinos (grupo 1A de la tabla periódica), particularmente, litio o sodio. El otro elemento metálico que compone a este tipo de materiales suele ser un elemento perteneciente a los elementos de transición y algunos semiconductores. Su clasificación depende de la composición elemental del material,

dividiéndose primeramente por el metal alcalino y, posteriormente, por el metal de transición o semiconductor que conforman al material.⁷⁵⁻⁷⁸

Estos materiales son investigados desde hace 20 años por sus propiedades de adsorción (física y química) de gases contaminantes como CO₂, a través de una reacción química ácido-base, en la que el ácido es el CO₂ y la base el cerámico alcalino.⁷⁵⁻⁷⁸ La captura de CO₂ presentada por estos materiales ocurre desde 400 y hasta 950 °C, ventana de actividad que depende para cada material; por lo que son considerados adsorbentes de alta temperatura (figura I.3).⁷⁵⁻⁷⁸ Entre los cerámicos de litio que presentan esta propiedad se encuentran: zirconatos (Li₂ZrO₃ y Li₈ZrO₆)^{79,80}, silicatos (Li₄SiO₄ y Li₈SiO₆)^{30,81}, cuprato (Li₂CuO₂)⁸², aluminatos (α-Li₅AlO₄ y β-Li₅AlO₄)⁸³, ferratos (LiFeO₂ y Li₅FeO₄)^{84,85}, cobaltatos (LiCoO₂ y Li₆CoO₄)⁸⁶, titanato (Li₄TiO₄)⁸⁷, óxido de litio (Li₂O)⁸⁸ e hidróxido de litio (LiOH)⁸⁹, entre otros. En cuanto a los cerámicos de sodio se encuentran: zirconato (Na₂ZrO₃)⁹⁰, titanato (Na₂TiO₃)⁹¹ e hidróxido de sodio (NaOH)⁹², entre otros.

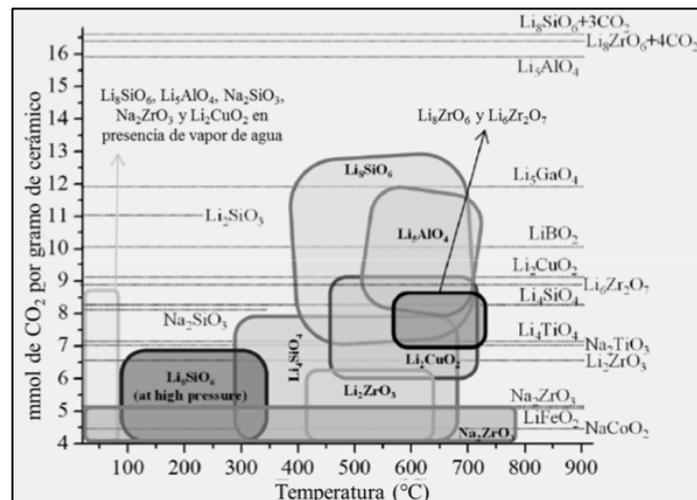


Figura I.3. Representación de las capacidades teóricas (líneas horizontales) y los valores de captura experimental reportados para el proceso de quimisorción en cerámicos alcalinos.⁹³

I.5.1. Mecanismo de captura de CO₂

El mecanismo de captura de CO₂ en cerámicos alcalinos (figura I.4) ocurre a través de una quimisorción, producto de una reacción ácido – base tipo Lux-Flood. Esta definición de

reacción ácido – base describe a la especie ácida como una especie aceptora de iones O^{2-} y a una especie básica como donadora de iones O^{2-} .⁹⁴

Primeramente, el CO_2 (una molécula ácida) se adsorbe físicamente en la superficie de las partículas del cerámico alcalino (considerado como una base) [ver figura I.4 (I)]. Posteriormente, ocurre la quimisorción del CO_2 (adsorbato) por medio de una reacción ácido – base con la superficie del cerámico (adsorbente), a través de la donación de un ion O^{2-} al CO_2 , para formar el ion carbonato (CO_3^{2-}) [ver figura I.4 (II)].⁹⁵ El cual, debido al principio de electroneutralidad, produce una capa externa conformada por Li_2CO_3 o Na_2CO_3 , según sea el elemento alcalino presente en el cerámico; además del óxido residual correspondiente [Ver figura I.4 (III)].⁹⁶ En diversos cerámicos de litio la quimisorción de CO_2 involucra la formación de una fase secundaria del cerámico con una menor cantidad de litio.^{81,85,97,98} Debido a que este proceso se favorece con el incremento de la temperatura, aunado a que una vez formada la capa externa la captura de CO_2 en superficie se detiene (a una determinada temperatura), en donde tanto el adsorbato como el adsorbente modifican sus propiedades, es que se atribuye este fenómeno a un proceso de adsorción química.

Al continuar incrementando la temperatura una vez que se ha saturado la superficie del material, es posible incrementar la captura de CO_2 por diferentes mecanismos. La formación de diferentes fases cristalinas (los carbonatos alcalinos entre ellos) en la superficie producen fracturas en las partículas del material, lo que incrementa la superficie disponible para continuar la captura superficial de CO_2 [ver figura I.4 (IV)].^{75,77,78} Además, al incrementar la temperatura, el fenómeno principalmente responsable del aumento en la captura de CO_2 es la difusión hacia la superficie de los iones Li^{1+} o Na^{1+} , según corresponda, a través de vacancias desde el seno de las partículas del cerámico alcalino y de las fases secundarias generadas en la capa externa [ver figura I.4 (V)].⁹⁹⁻¹⁰² Es entonces que, en la superficie de la capa externa ocurre nuevamente el proceso de adsorción física de CO_2 , paso fundamental para la posterior adsorción química (quimisorción) de esta especie como carbonato del elemento alcalino correspondiente. Esto da lugar a la captura química volumétrica o quimisorción en volumen, como describen diferentes autores^{75,76,78,103}; lo que conlleva al incremento de la capa externa conformada por carbonatos, óxidos y/o fases

secundarias. De igual modo, es necesario que ocurra la difusión de iones O^{2-} a la superficie [ver figura I.4 (V)], para dar lugar a la formación del carbonato del elemento alcalino correspondiente.^{82,83} Como consecuencia, la etapa limitante en la captura de CO_2 es la difusión de los iones presentes en el cerámico alcalino, la cual se encuentra favorecida con el incremento en la temperatura y la formación de vacancias.^{75,77,78,99,100,104} Es esencial aclarar que la captura química en volumen no es un proceso de absorción, ya que este último implica que la naturaleza química del gas no se modifica al incorporarse al volumen del absorbente, lo que puede provocar un incremento en el volumen, pero no cambia las propiedades químicas del absorbente.

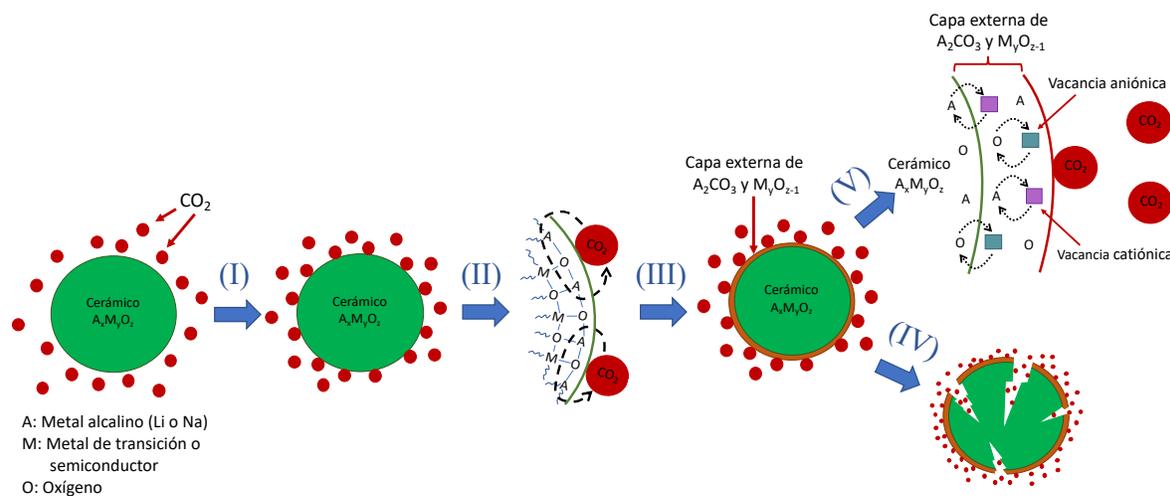


Figura I.4. Representación esquemática del mecanismo de captura de CO_2 en cerámicos alcalinos. (I) Adsorción de CO_2 en superficie, (II) reacción ácido – base tipo Lux – Flood, (III) formación de capa externa de carbonatos y óxido residual, (IV) formación de fracturas térmicas y (V) difusión iónica en el cerámico a través de la capa externa hacia la superficie.

I.5.2. Oxidación – captura de CO

Algunos de los materiales cerámicos alcalinos presentan otras propiedades interesantes para la remoción de gases contaminantes, como su capacidad para capturar químicamente CO; característica que puede ser empleada para la remoción de gases contaminantes en la purificación de hidrógeno a partir de gas de síntesis. La captura de CO en estos materiales se

lleva a cabo a través de un proceso bifuncional que consiste en: (1) oxidar catalíticamente CO a CO₂ y (2) la posterior quimisorción del CO₂ producido, que da lugar a la formación de carbonato de litio o sodio, según sea el metal alcalino del cerámico.^{105–107}

La oxidación catalítica de CO se describe con el mecanismo de Mars – Van Krevelen, en el cual, el CO (adsorbato) se adsorbe físicamente en la superficie del material cerámico (adsorbente) [ver figura I.5 (I)].^{108,109} Dependiendo de las características del material se da lugar a la adsorción química del CO con un ion del metal de transición, lo que provoca que la densidad electrónica cambie en la molécula de CO y la superficie del cerámico.^{110,111} En consecuencia, el CO reacciona con un ion O²⁻ presente en la superficie del material [ver figura I.5 (II)] para formar CO₂. Además, se produce una vacancia aniónica que es estabilizada por la reducción del metal de transición correspondiente según el cerámico utilizado [ver figura I.5 (III)].^{107,108} Esta reacción provoca la formación de una capa externa del óxido del metal de transición reducido por la pérdida de oxígenos*, óxido de litio o alguna fase secundaria del cerámico alcalino utilizado como precursor [ver figura I.5 (IV)].

El CO₂ producido, que se encuentra adsorbido en superficie, puede desorberse como un gas [ver figura I.5 (V)], en cuyo caso el material es considerado como un material oxidante de CO y que en muchos casos puede recuperar su estructura original en presencia de oxígeno. También, el CO₂ puede reaccionar con las fases presentes en la capa externa a través de una reacción ácido–base tipo Lux–Flood, como se describe en la captura de CO₂ en cerámicos alcalinos [ver figura I.5 (VI) y (VII)], en cuyo caso se considera un material captor de CO. Entre los diferentes materiales cerámicos que han demostrado presentar esta propiedad se encuentran: zirconatos de sodio y litio (Na₂ZrO₃ y Li₂ZrO₃)⁹⁰, cuprato de litio (Li₂CuO₂)⁹⁶ y ferratos de litio (LiFeO₂ y Li₅FeO₄)¹⁰⁶.

* En algunos casos la reducción de los iones del metal de transición son hasta su fase metálica (estado de oxidación cero).

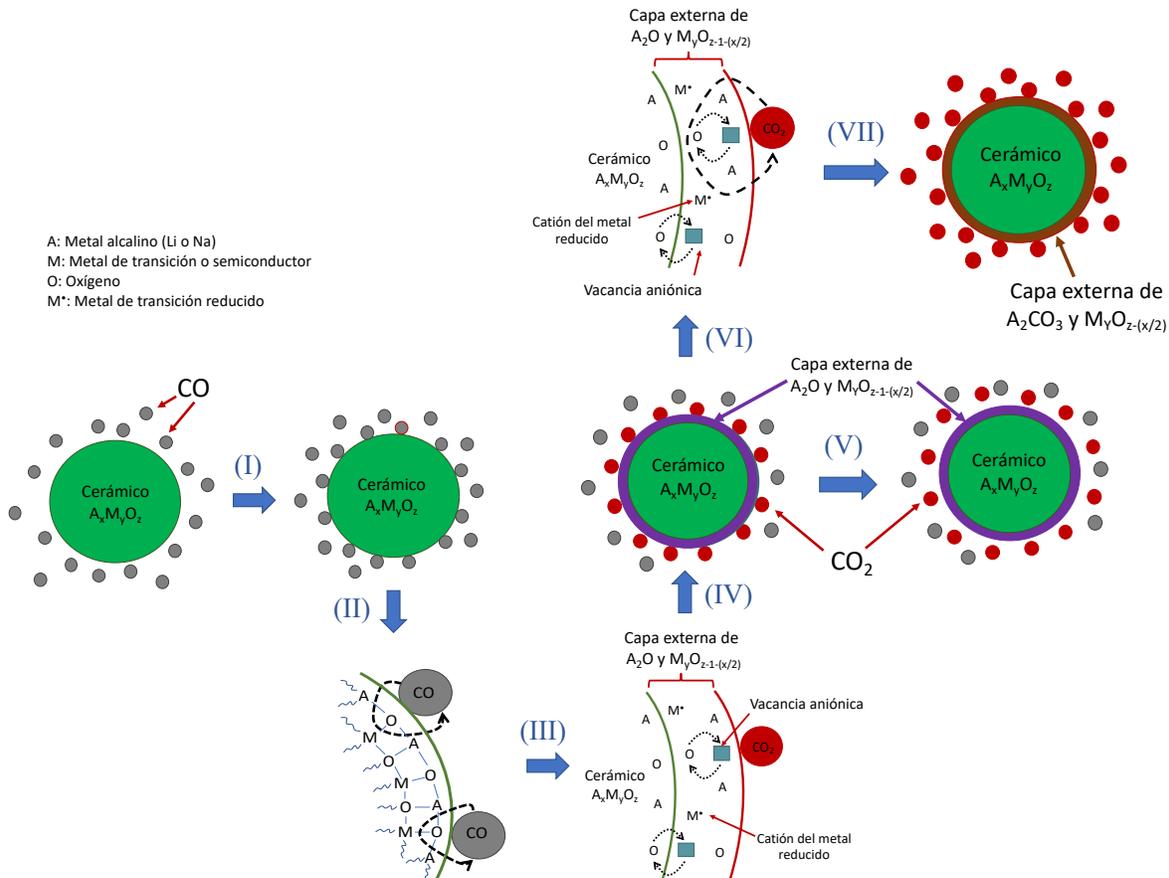


Figura I.5. Representación esquemática del mecanismo de captura de CO en cerámicos alcalinos. (I) Adsorción de CO en superficie, (II) reacción de oxidación de CO tipo Mars – Van Krevelen, (III) formación de CO_2 y de vacancias aniónicas, (IV) formación de capa externa de óxidos del metal de transición reducido, de óxido de litio y/o una fase secundaria del cerámico, (V) desorción de CO_2 , (VI) reacción ácido – base tipo Lux – Flood, y (VII) formación de capa externa de carbonatos y óxido residual.

I.5.3. Regeneración

Un aspecto fundamental para considerar la implementación industrial de los materiales captadores de óxidos de carbono (CO y/o CO_2), es la recuperación del gas capturado y la regeneración del material. En general, una vez que el material ha capturado CO_2 , este gas se puede recuperar a través de un proceso de calentamiento en una atmósfera de nitrógeno. Durante esta etapa de calentamiento, teóricamente, el material cerámico puede regenerarse,

lo cual depende de cada cerámico alcalino y de las condiciones fisicoquímicas empleadas. Algunos de los materiales que han demostrado tener esta propiedad son: Li_4SiO_4 ¹⁰³, Li_8ZrO_3 ⁸⁰, Li_2CuO_2 ⁸², Na_2ZrO_3 ⁹⁷, NaFeO_2 ¹¹² y NaCoO_2 ¹¹³, entre otros.

La regeneración del cerámico alcalino permite que éste se continúe implementando en la captura de CO_2 ; por lo que puede ser utilizado en procesos cíclicos de captura de CO_2 y regeneración del cerámico, obteniendo gas de CO_2 puro que puede ser utilizado en otros procesos industriales.

I.5.3.A Usos del CO_2

La captura de CO_2 tiene como objetivo mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera; por lo cuál, una vez capturado suele ser almacenado. Sin embargo, esto presenta una problemática, pues para evitar la futura fuga de estos gases a la atmósfera, los contenedores de CO_2 deben de estar en constante monitoreo y recibir mantenimiento periódicamente; lo que es altamente costoso y económicamente inviable. La utilización del CO_2 capturado representa una alternativa prometedora para superar los retos económicos.^{114,115}

Actualmente, el CO_2 tiene muchas aplicaciones en la industria alimentaria y química; entre los que destaca la eliminación de bacterias en atmósferas controladas de CO_2 y la carbonatación de bebidas al circular un gas de CO_2 a alta presión en una disolución acuosa. Además, el CO_2 se puede implementar en la recuperación mejorada de petróleo o para producir otros productos de valor agregado como hidrógeno (por reformado seco de metano), metanol y urea. Otras aplicaciones que presenta el CO_2 son: supresor del proceso de combustión (extintores), solvente de reacciones en fase gas (por su alta densidad y miscibilidad con otros gases), inhibidor de crecimiento bacteriano (tratamiento de aguas residuales), refrigerante (en forma de hielo seco) y endurecedor de concreto (por el proceso de mineralización).^{114,115}

La recuperación de CO₂ a partir de materiales cerámicos alcalinos ofrece la ventaja de ser selectiva y sencilla, debido a que únicamente se necesita una etapa de calentamiento. La temperatura de desorción de CO₂ dependerá de cada material.

Los materiales cerámicos alcalinos presentan la ventaja de ser sintetizados por un bajo coste y al ser materiales adsorbentes a altas temperaturas se pueden implementar aprovechando la temperatura del gas de salida, típicamente superior a los 600 °C, de los procesos de producción de hidrógeno. Por lo que, no es necesario enfriar el gas de salida, ni comprimirlo para un proceso ulterior de separación de gases o remoción de contaminantes, como ocurre con los métodos de separación mencionados con anterioridad. A partir de las ventajas económicas que ofrece la utilización de materiales cerámicos capaces de capturar químicamente CO, para la purificación de hidrógeno en gas de síntesis, surge la necesidad de continuar la investigación de estos materiales para su futura aplicación industrial.

I.6. Li₂MnO₃ como material prometedor para la remoción de CO y CO₂ en gas de síntesis

El desarrollo de las tecnologías de celdas de combustible y su implementación para lograr una economía basada en hidrógeno encuentra entre una de sus mayores limitantes la producción de hidrógeno de alta pureza, debido a que la mayoría de los procesos de producción involucran la formación de CO. La remoción de este contaminante es crucial, ya que, los ánodos en las celdas de combustible, por lo general basados en platino (Pt), adsorben preferente y fuertemente al monóxido de carbono. Esto satura la superficie del ánodo e impide la adsorción, solución y difusión del hidrógeno en la celda de combustible. Como consecuencia, la eficiencia de la celda de combustible disminuye drásticamente.¹¹⁶⁻¹¹⁸

En este sentido, a lo largo de los últimos 30 años se han investigado diversos materiales que oxidan el monóxido de carbono catalíticamente en presencia de oxígeno a bajas temperaturas y que, además, muestren una alta selectividad para la oxidación de CO a CO₂, en comparación con la oxidación de H₂ a H₂O, para poder ser implementados en la remoción de CO en gas de síntesis y obtener un gas enriquecido en hidrógeno. Con la

intención de mantener los costos bajos y favorecer económicamente la implementación de estos materiales sobre otros métodos tradicionales, se investigaron materiales libres de metales nobles costosos como: rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd) y platino (Pt). Esto dio lugar al desarrollo de materiales basados en partículas de oro (Au) soportadas sobre óxidos de diferentes metales como CeO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 y MnO_2 , los cuales pueden ser parcialmente reducidos y favorecer la adsorción de oxígeno en la superficie del catalizador para oxidar al monóxido de carbono. La selectividad de estos materiales, para la oxidación preferente de CO, se define como el porcentaje de conversión de CO con respecto al porcentaje total de conversión de H_2 y CO [ecuación I.12]. De los diferentes soportes estudiados, el soporte basado en manganeso presentó la mejor selectividad para la oxidación preferente de CO, en presencia de hidrógeno, de hasta el 90 %. En comparación, los otros materiales muestran una selectividad alrededor del 60 al 70 %.^{116,119–121}

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Conversión de CO}}{\text{Conversión de H}_2 + \text{Conversión de CO}} * 100 \quad \text{Ecuación I.12}$$

Investigaciones recientes demuestran que el dióxido de manganeso (MnO_2) tiene propiedades oxidantes frente al monóxido de carbono y puede ser utilizado como catalizador para oxidarlo en presencia de oxígeno.^{118,122,123} El mecanismo propuesto por Shuhui Liang et al.¹²³ se basa en el mecanismo de reacción Mars – Van Krevelen¹⁰⁸, el cual consiste en:

- 1) La adsorción física y química del monóxido de carbono en la superficie del MnO_2 (Mn^{4+}).
- 2) El CO adsorbido reacciona con los iones O^{2-} en la superficie del material para producir CO_2 . Esto reduce parcialmente los iones Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{2+} , dando lugar a la formación de Mn_2O_3 (Mn^{3+}) y Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$).
- 3) Finalmente, los intermediarios Mn_2O_3 y Mn_3O_4 reaccionan con oxígeno para recuperar la fase de MnO_2 (Mn^{4+}).

Si bien la oxidación preferente de CO utilizando estos materiales parece una solución prometedora para la purificación de hidrógeno a partir de gas de síntesis, el gas producido

contiene dióxido de carbono. Motivo por el cual, emplear este gas en celdas de combustible no mitiga el impacto ambiental de las emisiones de dióxido de carbono. Es por ello, que se busca el desarrollo de materiales que oxiden el CO a CO₂ y lo capturen, de modo que el gas utilizado en celdas de combustible sea libre de óxidos de carbono y su huella ambiental sea mínima. Esto además ofrece una ventaja económica al evitar un proceso adicional de remoción de CO₂.

Es así como diferentes grupos de investigación han identificado materiales cerámicos alcalinos basados en zirconio (Zr), cobre (Cu) y hierro (Fe) como captores de CO a altas temperaturas. La captura de CO en el Li₂CuO₂, el Li₅FeO₄ y el LiFeO₂ involucra la reducción parcial de los iones de los metales de transición, que conforman al material cerámico, para oxidar el CO a CO₂. Posteriormente, el dióxido de carbono producido es quimisorbido como carbonato de litio.^{96,106} Además, en presencia de oxígeno, los metales de transición parcialmente reducidos tienen la capacidad de reoxidarse sin mayor complicación.

El manganito de dos litios o de dilitio (Li₂MnO₃) es un cerámico alcalino de estructura cristalina monoclinica con una configuración tipo sal de roca, donde capas de iones Li¹⁺ son separadas de capas de iones Li¹⁺ y Mn⁴⁺, por medio de capas de iones O²⁻ (figura I.6).¹²⁴⁻¹²⁶ Este material, exhibe propiedades electroquímicas útiles para baterías de litio¹²⁴⁻¹²⁶, propiedad que comparten algunos cerámicos alcalinos que capturan CO y CO₂, como es el caso del Li₅FeO₄¹²⁷ y el Li₂CuO₂^{128,129}. En todos estos casos, su empleo como cátodos en baterías de litio se atribuyen a la alta movilidad de los iones de litio (Li¹⁺).

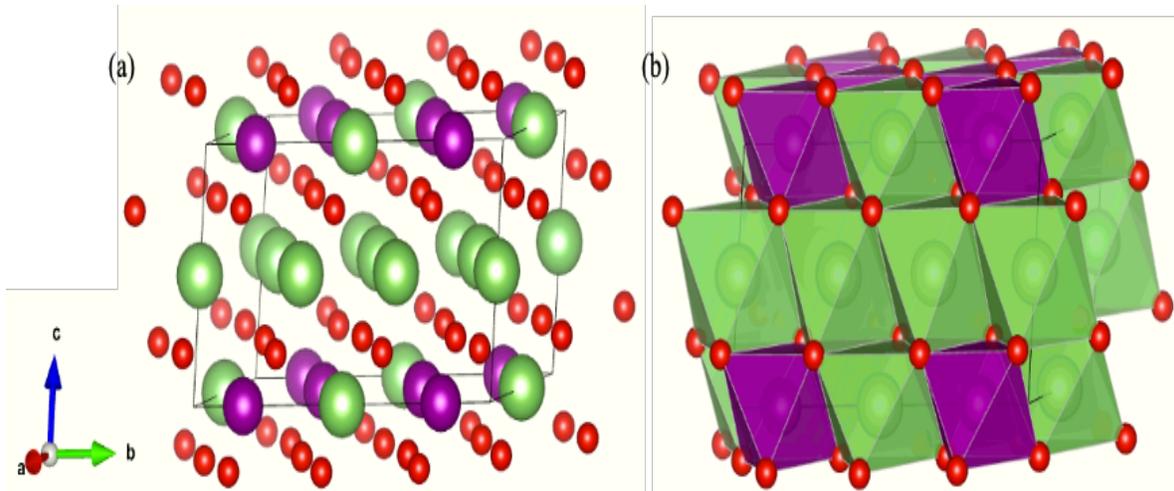


Figura I.6. Representación esquemática de la celda unidad del manganito de dilitio (Li_2MnO_3) en representación de: (a) esferas [verdes: Li^{1+} , moradas: Mn^{4+} y rojas: O^{2-}] y (b) polihedros característicos.

Con base en toda la información recabada, se propone estudiar el manganito de dilitio (Li_2MnO_3) como un material cerámico para la captura de CO y/o CO_2 a altas temperaturas. Además, considerando que el dióxido de manganeso al ser utilizado como soporte de partículas metálicas de oro favorece preferentemente la oxidación de CO sobre la de H_2 , se espera que el Li_2MnO_3 conserve esta propiedad. La importancia de este estudio radica en las ventajas económicas que supone la investigación de materiales cerámicos que capturen óxidos de carbono a altas temperaturas para el enriquecimiento de hidrógeno a partir de gas de síntesis sin la necesidad de un proceso de separación a bajas temperaturas o altas presiones, lo que se espera fomente el desarrollo de tecnologías energéticas basadas en hidrógeno, minimizando el impacto ambiental.

Capítulo II. Hipótesis

El estudio del Li_2MnO_3 como material removedor de gases contaminantes, en gas de síntesis, parte de dos hipótesis fundamentales, que son:

- (1) El material Li_2MnO_3 presentará propiedades de oxidación de CO y captura de CO_2 , similares a las propiedades que exhiben otros materiales cerámicos alcalinos.
- (2) En un flujo de gas de síntesis el Li_2MnO_3 reaccionará preferentemente con CO, lo que permitirá obtener un flujo enriquecido en hidrógeno.

Capítulo III. Objetivo

El presente trabajo tiene como objetivo principal:

- Determinar las propiedades de captura de óxidos de carbono del Li_2MnO_3 para la remoción de estos en flujos del gas de síntesis.

Asimismo, en el trabajo se desarrollan los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar y caracterizar el compuesto Li_2MnO_3 .
- Evaluar la estabilidad térmica del Li_2MnO_3 en atmósferas con diferentes composiciones de CO_2 , CO , N_2 , H_2 y O_2 .
- Realizar un análisis cinético del Li_2MnO_3 en el proceso de oxidación – captura de CO .
- Evaluar el efecto de la velocidad espacial en el proceso de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 .
- Evaluar el efecto de las presiones parciales de CO_2 en el proceso de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 .
- Evaluar la regeneración del Li_2MnO_3 en procesos cíclicos de oxidación – captura de CO .
- Evaluar el efecto de la presencia de hidrógeno en el proceso de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 .

Capítulo IV. Metodología

A lo largo de este capítulo se describe la metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos de la tesis. Los apartados que comprenden este capítulo son la síntesis del material de estudio, su caracterización estructural, microestructural y morfológica; los experimentos de estabilidad térmica (dinámicos e isotérmicos), los estudios del efecto de la presión parcial de CO y CO₂ (diluidos en nitrógeno) en el proceso de oxidación-captura, los estudios de regeneración del material en procesos cíclicos de oxidación-captura de CO y regeneración en aire sintético; así como, las pruebas de oxidación selectiva de CO en un flujo de H₂ y CO (diluidos en argón).

IV.1. Síntesis de Li₂MnO₃

En la literatura, la síntesis del compuesto Li₂MnO₃ se encuentra reportada ampliamente a partir de diferentes precursores tales como: carbonato de litio (Li₂CO₃), carbonato de manganeso (II) (MnCO₃) y óxido de manganeso (IV) (MnO₂).^{124,126,130} El compuesto Li₂MnO₃ se sintetizó vía una reacción en estado sólido convencional (por ser el método más sencillo, simple y ampliamente utilizado)^{131,132} utilizando como reactivos óxido de litio (Li₂O, 99.9 %, Aldrich) y óxido de manganeso (II) (MnO, 99.8 %, Meyer) [ecuación IV.1].^{117,118,122,123}



Los reactivos se pesaron en proporciones estequiométricas, añadiendo 5% en mol extra de Li₂O (ya que el reactivo tiende a sublimarse entre 650 y 700 °C).⁸⁸ Posteriormente, los polvos se mezclaron mecánicamente, en un mortero de ágata, hasta obtener una mezcla homogénea. El polvo resultante se comprimió en una pastilla (de 3 cm de diámetro y 3 mm de espesor) a 8 toneladas métricas de presión, la cual se calcinó a 900 °C durante 12 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Al término de la calcinación, se le realizó un templado en N₂ líquido para conservar el arreglo cristalino y estructural del

material a la temperatura de síntesis.^{125,130,133–135} Finalmente, se molió la pastilla durante 5 minutos utilizando un mortero de ágata, hasta que se obtuvo un polvo fino.

IV.2. Caracterización

El fundamento de la caracterización de un material es la medición de una respuesta frente a un estímulo debido a las propiedades físicas y químicas de una sustancia. Es así como, al emplear diferentes técnicas de análisis es posible determinar su composición química y estructural.¹³⁶ El producto de la síntesis detallada en el capítulo IV, apartado 1, se identificó a través de la técnica de difracción de rayos X. Posteriormente, empleando la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno se realizó la caracterización microestructural. Finalmente, la caracterización morfológica se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido.

IV.2.1. Difracción de rayos X de polvos

La técnica de difracción de rayos X es la más comúnmente utilizada en química del estado sólido, debido a sus múltiples usos como: identificación de fases cristalinas, análisis y determinación estructural, determinación de porcentaje de cristalinidad y pureza.^{131,132,137,138}

La caracterización estructural de las fases cristalinas tiene como fundamento la interacción entre radiación y materia que da lugar al fenómeno de difracción (de rayos X) ocasionado por los planos cristalinos presentes en el material analizado. La ley de Bragg [ecuación IV.2] describe este fenómeno.^{131,132,137,138}

$$2 d \sin \theta = n \lambda \qquad \text{Ecuación IV.2}$$

La medición de difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 (de geometría Bragg-Brentano y lámpara de rayos X con ánodo de cobalto con longitud de onda $K\alpha=1.7903 \text{ \AA}$) en el intervalo (en 2θ) de 10 a 70 grados con un tamaño de paso de 0.02, donde cada paso tiene una duración de 1.2 s. Los rayos X se generaron empleando una diferencia de potencial de 34 kV y una corriente de 30 mA. La fase cristalina del material se identificó utilizando la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS).

IV.2.2. Adsorción – desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción – desorción de nitrógeno es utilizada comúnmente como método para determinar la porosidad abierta de los materiales, así como el área superficial a través de diferentes modelos. El fundamento de la técnica reside en la interacción entre adsorbato y adsorbente, denominado fisisorción o adsorción física (fenómeno exotérmico) que ocurre a bajas temperaturas.^{139,140} La medición se realiza regularmente con nitrógeno como adsorbato por ser un gas inerte, utilizando el método de adsorción volumétrica de gas. Este método consiste en inyectar una cantidad determinada de gas en una cámara de volumen conocido, al llegar al equilibrio se mide la presión y la temperatura; datos que son empleados para determinar la cantidad de gas a través de la ecuación de estado respectiva que considera la presión de saturación (P_0) del adsorbato en función de la temperatura. Posteriormente, este gas es introducido en una celda de referencia con volumen conocido para determinar el volumen muerto. Este mismo proceso se repite para la celda que contiene la muestra y se determina el volumen adsorbido al medir los cambios de presión con respecto a la referencia, a la vez que se emplea la ecuación de estado correspondiente que considera el volumen de la muestra (a través de su gravedad específica) y la diferencia de temperatura (entre la región de la celda sumergida en nitrógeno líquido y la cámara anterior a temperatura ambiente). Al implementar esta técnica con diferentes cantidades de gas se construye la isoterma de adsorción – desorción como el volumen adsorbido en función de la presión relativa (P/P_0) para una temperatura determinada (77 K al utilizarse nitrógeno líquido). De acuerdo con la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) se proponen seis tipos de isotermas de adsorción.^{141,142} Además, el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) es utilizado para la determinación de área superficial a través de la suposición de la adsorción en multicapas sobre la superficie finita del material.^{139–141}

La caracterización microestructural del material Li_2MnO_3 se realizó mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno con una técnica de multipunto en el equipo Minisorp II de Bel-Japan. Las muestras se activaron a temperatura ambiente durante 12 horas a una presión de 10^{-7} Pa. Tras la activación superficial, las muestras se colocaron a 77 K en

nitrógeno líquido, temperatura a la que se realizó la medición. La determinación del área superficial se llevó a cabo empleando el modelo BET.

IV.2.3. Microscopia electrónica de barrido

El análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) es ampliamente utilizado en la caracterización de materiales debido a la información que proporciona, tal como: textura, topografía superficial, estructura cristalina, composición química, comportamiento eléctrico y tamaño de partícula promedio. El fundamento de la técnica reside en la detección de partículas o radiación provenientes de la interacción entre el haz de electrones del microscopio electrónico y la muestra a analizar.¹⁴³⁻¹⁴⁶ El haz de electrones se genera con diferentes lámparas: de filamento de tungsteno, cristal de LaB₆ o por emisión de campo. Estos electrones son acelerados con una diferencia de potencial de entre 5 y 50 keV que son enfocados con lentes magnéticas en un área de 50 a 500 Å de diámetro. La detección de electrones secundarios da lugar a la formación de imágenes de calidad 3D de la topografía superficial. Asimismo, los electrones retrodispersados permiten la formación de imágenes que brindan información de la composición de la muestra por diferencia de contraste. El análisis de electrones Auger o de rayos X característicos (espectroscopia de rayos X de energía dispersa o EDS, por sus siglas en inglés) permiten determinar la composición química.^{131,143,146}

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) fue utilizada para determinar la morfología del material sintetizado. Para ello, fue depositada por vacío una pequeña cantidad del material sobre una cinta de grafito que se adhirió a un porta muestras de latón. Las imágenes presentadas en este trabajo se obtuvieron con el microscopio JEOL modelo JSM-6791F a través del análisis de electrones secundarios y retrodispersados, dando lugar a imágenes en modo COMPO.

IV.3. Pruebas de estabilidad térmica.

Las pruebas de estabilidad térmica del Li_2MnO_3 se realizaron, en diferentes atmósferas, por análisis termogravimétrico y por espectrometría de masas acoplada a un reactor catalítico. En los siguientes apartados 3.1 y 3.2 del capítulo IV se detalla el procedimiento experimental.

IV.3.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada ampliamente para la determinación de la estabilidad térmica de un material y la fracción de componentes volátiles que lo comprenden. La medición normalmente se realiza en una atmósfera inerte o en aire, a la vez que se registra la masa en función del incremento en la temperatura.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ Cabe destacar que la técnica puede ser realizada en atmósferas reactivas como: CO , CO_2 , H_2 , H_2O , entre otros. Esto con la finalidad de determinar la estabilidad química de un material en función de la temperatura, o el tiempo, generalmente a través de una ganancia o pérdida en masa asociada a la reacción del gas en el material de estudio.^{79,103,107,150-154}

Los análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos se realizaron en la termobalanza TGA Q500 acoplada al mezclador de gases CHEMFlow de Bel-Japan, con este último se administraron flujos de 60 mL/min de los siguientes gases*:

- Nitrógeno (N_2).
- Dióxido de carbono (CO_2) saturado y diluido al 5% en nitrógeno.
- Monóxido de carbono (CO) diluido al 5% en nitrógeno.
- CO_2 y oxígeno (O_2) al 5% diluidos en nitrógeno.
- CO y O_2 al 5%, diluidos en nitrógeno.
- O_2 diluido al 5% en nitrógeno y en dióxido de carbono.

* La concentración indicada en porcentaje para los distintos gases, corresponde a unidades de porcentaje en volumen (%v/v).

Los experimentos dinámicos se llevaron a cabo en el intervalo de temperatura de 30 a 950 °C, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min en las atmósferas respectivas. A partir de los resultados obtenidos, se realizaron los análisis isotérmicos de 5 h, cada 25 °C, desde 550 hasta 700 °C en una atmósfera de CO diluido al 5% en nitrógeno. Además, como experimento complementario se realizó la isoterma a 800 °C. Adicionalmente, se identificaron los productos sólidos obtenidos de los análisis isotérmicos a través de la técnica de difracción de rayos X.

IV.3.2. Espectrometría de masas acoplada a un reactor.

La espectrometría de masas es una técnica analítica utilizada para determinar la masa de moléculas o átomos, a través de la fragmentación de iones que también brinda información estructural. Generalmente, la formación de los iones analizados se realiza por impacto electrónico (electrones con una energía de 70 eV). Debido a la alta energía de estos iones, se fragmentan múltiples veces en especies químicas más pequeñas y estables. Los iones son separados en función de su relación masa-carga (m/z) con un analizador de masas (normalmente un cuádruplo) y son analizados por diferentes detectores (de centelleo con fotomultiplicadores y/o copas de Faraday). Finalmente, la computadora convierte la información registrada de m/z con la intensidad detectada en un espectro de masas.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷

El reactor Hiden de flujo continuo acoplado a un espectrómetro de masas se utilizó para determinar y cuantificar los productos en fase gas de la reacción entre el material Li_2MnO_3 y el CO. El equipo está diseñado para suministrar hasta siete gases diferentes en el intervalo de temperatura de 50 a 850 °C. La celda empleada es un cilindro de 18.5 cm de largo con un diámetro de 5 mm, la cual por un extremo se encuentra con la salida reducida a un diámetro de 2 mm. En todos los experimentos realizados, se colocaron 100 mg del material sobre una pequeña capa de lana de cuarzo (60 mg) dentro del extremo reducido de la celda.

Se realizaron análisis dinámicos utilizando flujos de CO diluidos en argón (Ar) de 40, 60, 80 y 100 mL/min para evaluar el efecto de la velocidad espacial en la reacción de oxidación-captura de CO con el Li_2MnO_3 . Al analizar los resultados se decidió realizar

experimentos isotérmicos a las mismas temperaturas que los análisis termogravimétricos utilizando flujos de 60 y 100 mL/min. Se seleccionó el primer flujo para ser un análisis complementario al termogravimétrico, mientras que el segundo se seleccionó por la alta velocidad espacial y como análisis preliminar para usos industriales.

IV.4. Estudio del efecto de la presión parcial de CO₂ en el proceso de oxidación–captura de CO.

El estudio consistió en una serie de experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos donde se varió la presión parcial de CO y CO₂, tal como se describe a continuación:

IV.4.1. Experimentos dinámicos

- a. Se realizó el análisis termogravimétrico de 30 a 950 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, en el cual, desde 30 y hasta 450 °C se realizó en una atmósfera de CO, mientras que de 450 a 950 °C se hizo en una atmósfera de CO₂.
- b. Variando la concentración de CO₂ en 3, 5 y 10 %, mientras se mantiene la concentración de CO en 5 % (ambos diluidos en nitrógeno), se realizaron experimentos dinámicos desde 30 hasta 950 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

IV.4.2. Experimentos isotérmicos

- a. Empleando CO y CO₂ diluidos en nitrógeno, ambos al 5 %, se realizaron isoterms a 550, 575, 600, 625, 650, 675, 700, 750 y 800 °C. Esto con el objetivo de evaluar el efecto del CO₂ con presión parcial igual a la de CO.
- b. Se realizaron análisis isotérmicos a 650, 675, 700 y 800 °C utilizando CO y CO₂ diluidos en nitrógeno al 5 y 3 %, respectivamente, para evaluar el efecto

de una presión parcial de CO₂ reducida de CO a temperaturas características del proceso de oxidación – captura de CO con Li₂MnO₃.

- c. Utilizando CO y CO₂ diluidos en nitrógeno al 5 y 10 %, respectivamente, se realizaron isothermas a las mismas temperaturas que el experimento isotérmico anterior (b).

Empleando la técnica de difracción de rayos X de polvos se caracterizaron los productos sólidos de los experimentos isotérmicos.

IV.5. Ciclabilidad del Li₂MnO₃ en la oxidación – captura de CO

La aplicación industrial de un material está estrechamente relacionada con su capacidad de ser regenerado para utilizarse múltiples ocasiones y reducir los costos de operación, así como disminuir la generación de desechos. Consecuentemente, el objetivo de este estudio es determinar si es posible regenerar la fase cristalina del Li₂MnO₃ después de ser sometido a un proceso de oxidación – captura de CO, con la intención de realizar repetidos ciclos de oxidación – captura de CO y regeneración de la fase cristalina con vistas a una futura aplicación industrial. Para lo cual, se evaluó:

1. La regeneración del material Li₂MnO₃, tras realizar un ciclo de oxidación – captura de CO y regeneración en un ambiente oxidante.
2. El comportamiento del Li₂MnO₃ durante 10 ciclos, mediante un análisis termogravimétrico.

Un ciclo de oxidación – captura de CO y regeneración de la fase cristalina consiste en un tratamiento térmico de dos etapas: (1) en un flujo de 60 mL/min de CO, al 5% en nitrógeno, a 675 °C durante 2.5 horas, y (2) en un flujo de 60 mL/min de aire sintético (N₂ y O₂ al, 78.3 y 21.6 %, respectivamente) durante un período de 5 horas a la misma temperatura.

Los productos sólidos obtenidos después de uno y diez ciclos se identificaron por difracción de rayos X. Adicionalmente, el producto sólido obtenido después de diez ciclos se

caracterizó por microscopia electrónica de barrido. Se considera que el material se puede regenerar si se presenta la fase cristalina del precursor Li_2MnO_3 y no se observan fases secundarias, producto de la degradación.

IV.6. Pruebas de oxidación selectiva de CO en presencia de hidrógeno

Con el fin de determinar si el material Li_2MnO_3 oxida selectivamente el CO en presencia de hidrógeno (H_2) se realizaron análisis termogravimétricos y se determinaron los productos gaseosos de la reacción entre el material y la mezcla de gases (H_2 y CO, ambos diluidos al 5% en argón) por espectrometría de masas acoplada a un reactor catalítico.

IV.6.1. Efecto del hidrógeno en el proceso de oxidación–captura de CO

El Li_2MnO_3 se sometió a análisis termogravimétricos dinámicos de 30 a 950 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, en H_2 diluido al 5% en nitrógeno con el objetivo de determinar el intervalo de temperatura en el que el material reacciona con el H_2 . De los resultados obtenidos se prosiguió a determinar los productos formados por la reacción entre Li_2MnO_3 e hidrógeno. Para lo cual, se calentó el material en una atmósfera de H_2 (al 5 % en nitrógeno) durante 10 minutos a 460, 570 y 725 °C, para alcanzar la temperatura se utilizó una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Los productos sólidos obtenidos se analizaron a través de difracción de rayos X de polvos.

Posteriormente, se realizó un análisis dinámico en un flujo de H_2 y CO, ambos diluidos al 5% en N_2 , utilizando las mismas condiciones de operación que el experimento dinámico anterior. Esto se realizó con la finalidad de elucidar si el material reacciona preferentemente con monóxido de carbono o con hidrógeno. Con base en los resultados obtenidos se realizó una serie de experimentos isotérmicos durante 5 horas a 575, 600, 625, 650 y 675 °C, en una atmósfera de H_2 y CO (diluidos al 5% en nitrógeno). Los productos sólidos se caracterizaron a través de difracción de rayos X.

IV.6.2. Enriquecimiento de hidrógeno en una mezcla H₂-CO

En el reactor catalítico Hiden se realizaron dos experimentos dinámicos en flujos de 60 mL/min de H₂ (al 5% en argón) e H₂ con CO (ambos al 5% en argón), utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Los productos gaseosos se caracterizaron por espectrometría de masas. Estos experimentos se realizaron con el objetivo de determinar si el material reacciona con hidrógeno para formar H₂O, además de identificar si en una mezcla de H₂ y CO el material oxida preferentemente al CO para producir CO₂ que es quimisorbido como carbonato de litio.

Capítulo V. Resultados

En los apartados de este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de la metodología descrita en el capítulo IV.

V.1. Caracterización

El material de estudio se sintetizó por el método de estado sólido y se identificó la fase cristalina a través de la técnica de difracción de rayos X de polvos. La figura V.1 corresponde al patrón de difracción obtenido del material sintetizado y coincide en su totalidad con la fase cristalina del Li_2MnO_3 con sistema monoclinico, reportada en la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS), con número de ficha 01-081-1953.

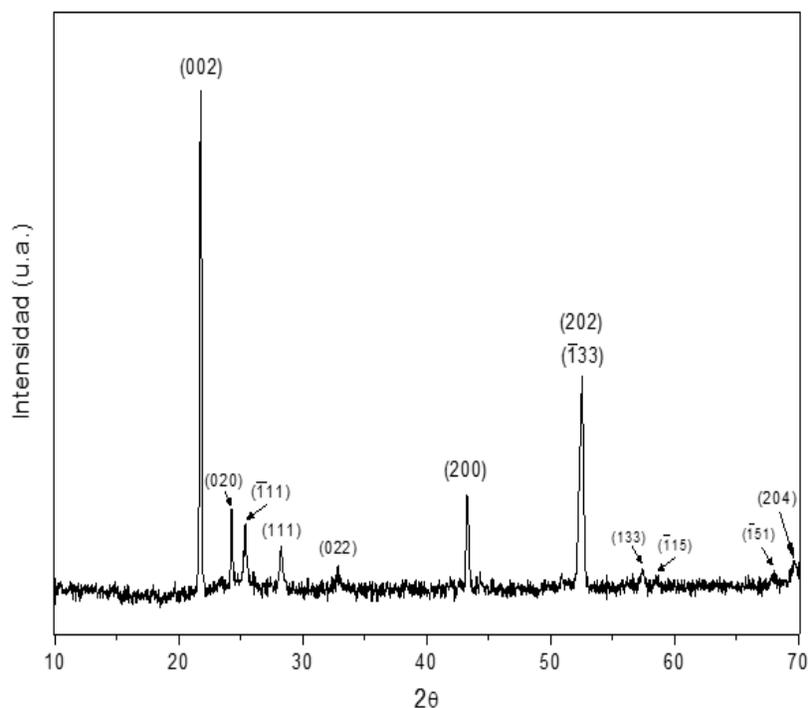


Figura V.1. Patrón de difracción del Li_2MnO_3 sintetizado mediante una reacción de estado sólido.

Debido al límite de detección del difractómetro (Siemens D5000), que corresponde al 5 % en masa, al no identificar otras fases cristalinas presentes en el patrón de difracción se considera que el Li_2MnO_3 se encuentra puro.

Posteriormente, el Li_2MnO_3 se caracterizó morfológicamente por microscopía electrónica de barrido y se determinó su área superficial con la técnica de adsorción de nitrógeno. La figura V.2 muestra las micrografías obtenidas del Li_2MnO_3 con un microscopio electrónico de barrido en modo COMPO (imagen formada por electrones secundarios y retrodispersados) con una diferencia de potencial de 10 kV. En las imágenes se observa una superficie facetada característica del Li_2MnO_3 , además de partículas aglomeradas de entre 1 y 10 μm consistentes con una síntesis por estado sólido. La composición química de las partículas parece ser uniforme al no observarse una diferencia de contraste, que se obtiene por electrones retrodispersados [figura V.2].

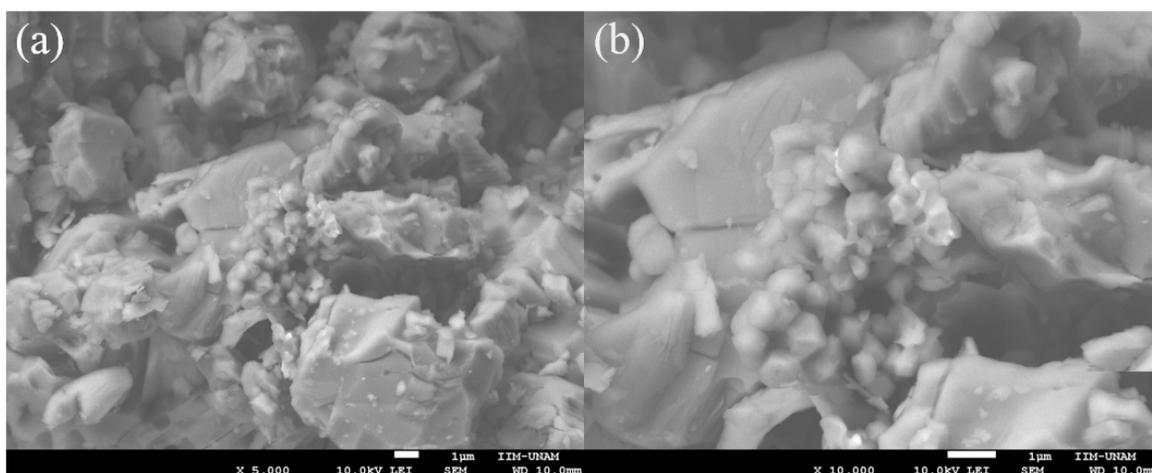


Figura V.2. Micrografías obtenidas a 10 kV del Li_2MnO_3 a: (a) 5,000 aumentos y en escala de 1 μm y (b) 10,000 aumentos y en escala de 1 μm ; ambas utilizando el modo COMPO.

Asimismo, en la figura V.3 (a) se observa la isoterma de adsorción – desorción de N_2 sobre la superficie del material y corresponde a una isoterma de tipo II sin histéresis; lo cual señala la ausencia de mesoporos en el material e indica que se trata de un material macroporoso o no poroso. El área superficial específica del cerámico es de tan sólo $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual se determinó al realizar un ajuste lineal al modelo BET de la isoterma de adsorción, utilizando los valores de presión relativa (P/P_0) entre 0.05 y 0.23 [figura V.3 (b)]. Este orden de magnitud se asocia típicamente a un material no poroso de muy baja área superficial. Es importante mencionar que el modelo BET se diseñó para ser implementado para valores de

presión relativa entre 0.05 y 0.3, valores que pueden incrementar o disminuir dependiendo del tipo de material.

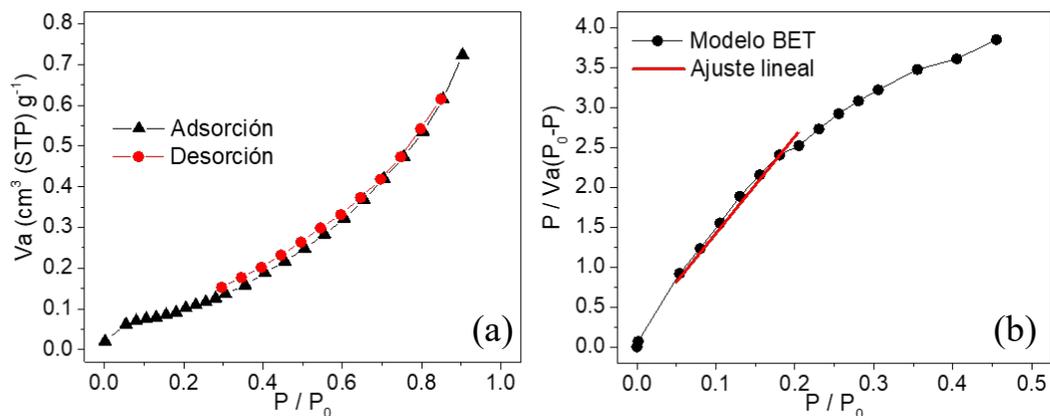


Figura V.3. (a) Isotherma de adsorción – desorción de N_2 para el Li_2MnO_3 . (b) Ajuste lineal al modelo BET para la isoterma de adsorción del Li_2MnO_3 .

V.2. Estabilidad térmica

Una vez sintetizado el material Li_2MnO_3 y caracterizado estructural (DRX), morfológica (MEB) y microestructuralmente (adsorción de N_2) se procedió a determinar su estabilidad térmica, a través de análisis termogravimétricos dinámico en flujos de gases de 60 mL/min con las siguientes composiciones:

- Nitrógeno (N_2).
- Dióxido de carbono (CO_2) saturado.
- CO_2 diluido al 5% en nitrógeno.
- Monóxido de carbono (CO) diluido al 5% en nitrógeno.
- Oxígeno (O_2) diluido al 5% en nitrógeno.
- CO y O_2 al 5%, diluidos en nitrógeno.
- CO_2 y O_2 al 5%, diluidos en nitrógeno.
- O_2 diluido al 5% en dióxido de carbono.

A partir de los análisis termogravimétricos dinámicos realizados se obtuvo la figura V.4, en la cual se observa que en atmósferas carentes de oxígeno ocurre una pérdida de ~ 2 %m/m a partir de 645 °C, con excepción del experimento realizado en CO (al 5% en

nitrógeno), en el que se observa la misma pérdida entre 300 y 425 °C. Por el contrario, en presencia de oxígeno (a una presión parcial de 0.05) el mismo comportamiento es observado a mayor temperatura (~800 °C). Esta pérdida de masa se encuentra asociada a la descomposición térmica superficial del Li_2MnO_3 por efecto de la pérdida de oxígeno, lo que involucra la reducción parcial de los iones Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{2+} . Este fenómeno se encuentra reportado para el MnO_2 en los diagramas de fase, de este óxido, en función de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura.¹⁵⁸ En los cuales se muestra que el MnO_2 se reduce por efecto de la temperatura a Mn_2O_3 , produciendo oxígeno molecular; fenómeno que se presenta a mayor temperatura con el incremento de la presión parcial de oxígeno. Esto explica el desplazamiento a mayor temperatura de la pérdida de masa observado para el Li_2MnO_3 en flujos con una presión parcial de oxígeno de 0.05.

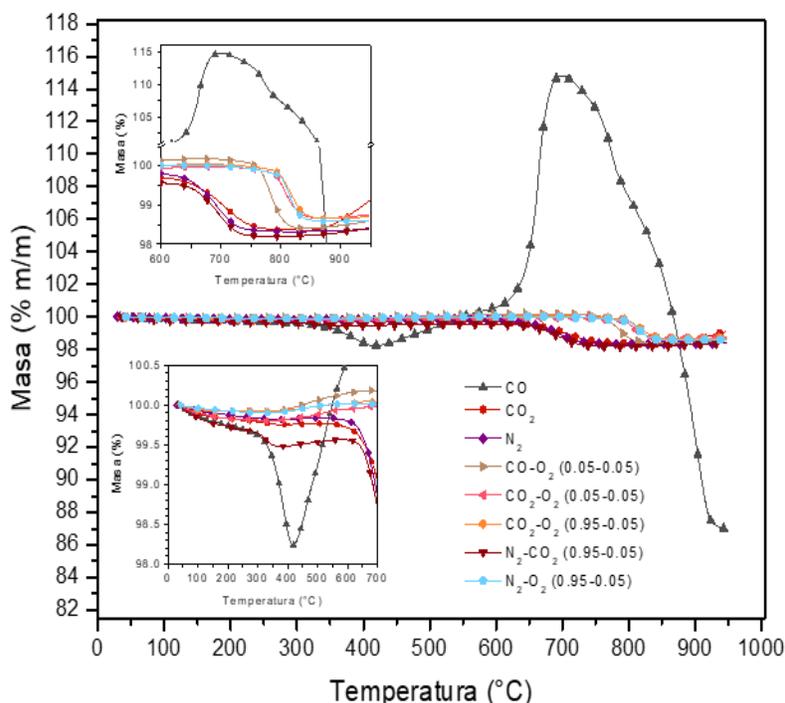


Figura V.4. Análisis termogravimétricos dinámicos del Li_2MnO_3 en diferentes atmósferas entre 30 y 950 °C. Recuadro superior izquierdo: Ampliación entre 600 y 950 °C. Recuadro inferior izquierdo: Ampliación entre 0 y 700 °C.

Cabe destacar que, en una atmósfera de CO (a presión parcial de 0.05) se observa el mismo porcentaje de pérdida en masa en el intervalo de temperatura de 300 a 425 °C (fenómeno que es explicado a mayor detalle en el apartado V.3). A partir de

esta última temperatura se presenta un incremento en el porcentaje en masa, que se asocia a un proceso de quimisorción del CO en la superficie del material, y por encima de 650 °C a la captura volumétrica (o quimisorción en volumen). A temperaturas superiores de 700 °C se observa una pérdida de porcentaje en masa asociada a un proceso de descarbonatación y descomposición, ambos procesos se deben presentar, ya que la pérdida de masa es mayor que la ganancia previa de masa, demostrado por un porcentaje en masa menor (86 %m/m, a 950 °C) al inicial (100 %m/m, a 30 °C).

Los resultados obtenidos demuestran la estabilidad térmica del material en diferentes atmósferas con composiciones variables de N₂, CO₂ y O₂. En cambio, en una atmósfera de CO diluido, el material presenta diferentes procesos de ganancia (quimisorción superficial y/o captura volumétrica) y pérdida de masa (descarbonatación y descomposición).

V.3. Oxidación – captura de CO en el Li₂MnO₃

Al identificar que el material reacciona preferentemente con el monóxido de carbono y que éste es quimisorbido, se procedió a determinar las especies químicas involucradas en el proceso de quimisorción, para lo cual se realizó un experimento dinámico en un reactor catalítico en los que se analiza la fase gas por espectrometría de masas (figura V.5) y análisis termogravimétricos isotérmicos cada 25 °C, desde 550 hasta 700 °C (figuras V.6 y IV.7). Todos estos experimentos se realizaron en atmósfera de CO (al 5%, diluido en nitrógeno). Además, se realizó la caracterización por difracción de rayos X los productos de la muestra de Li₂MnO₃ después de los procesos isotérmicos (figura V.8).

En la figura V.5 se observa consumo de CO desde 300 hasta 700 °C, a su vez se observa una pequeña formación de CO₂ entre 300 y 400 °C. Este mismo intervalo de temperatura coincide con la pérdida del 2 %m/m del análisis termogravimétrico dinámico (figura V.4). Al continuar analizando la producción de CO₂ se encontró que, entre 400 y 700 °C, el porcentaje de formación de CO₂ es siempre menor al consumo de CO. Esto coincide con la ganancia en peso observada en el análisis termogravimétrico, que se asocia a la captura de CO. Con base en lo anterior, se determinó que la pérdida en masa entre

300 y 425 °C está relacionada con la donación de oxígenos superficiales por parte de la red cristalina del Li_2MnO_3 , dando lugar a la oxidación de CO a CO_2 .

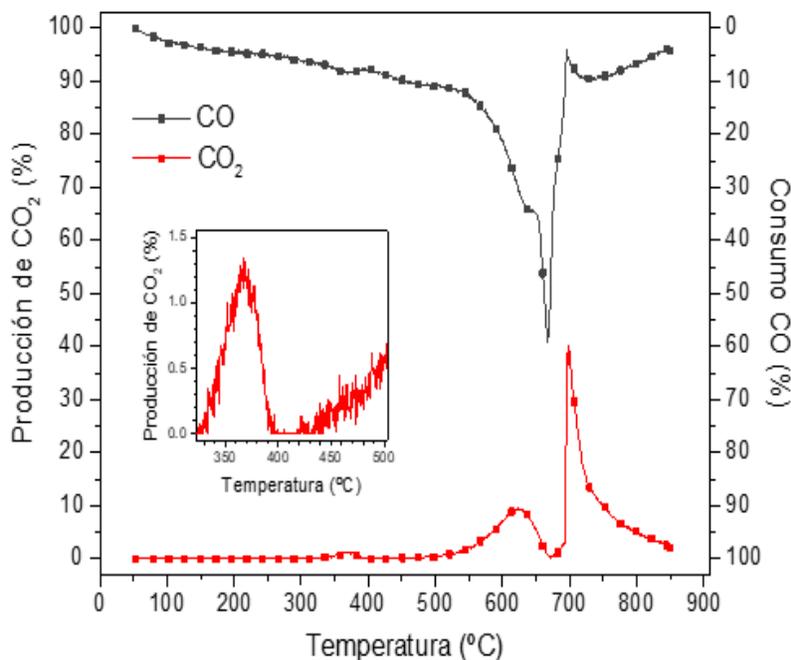


Figura V.5. Evolución de CO (reactivo) y CO_2 (producto) en un análisis dinámico con Li_2MnO_3 de 50 a 850 °C. Recuadro interior: Ampliación de la producción de CO_2 entre 320 y 500 °C.

Es importante mencionar que por encima de 700 °C el consumo de CO disminuye drásticamente hasta ~10 % y la producción de CO_2 incrementa, lo que indica que se lleva a cabo un proceso de desorción de CO_2 y/o de descarbonatación. Por lo tanto, parte de la pérdida de peso observada en el análisis termogravimétrico a $T > 700$ °C (ver figura V.4) se debe a un proceso de descarbonatación, asociado con la descomposición de Li_2CO_3 (especie identificada en los experimentos subsecuentes [ver figura V.8]).

Una vez determinado que el CO es oxidado a CO_2 , se procedió a determinar las especies químicas involucradas en la captura de CO y/o CO_2 . En la figura V.6 se presentan las isothermas realizadas por termogravimetría en presencia de CO, en las que se observa (durante los primeros 20 minutos) una pérdida de porcentaje en masa de ~1.5 %m/m; posterior a la cual, ocurre una ganancia de masa asociada a la captura de CO y/o CO_2 . Todo lo anterior indica que es necesaria una atmósfera reductora que provoque la formación de

vacancias de oxígenos en la superficie del material, para llevar a cabo la captura del CO₂ formado. Este fenómeno se encuentra estrechamente relacionado con la estabilidad del arreglo cristalino reportado por Laurent-F. Massel *et al.* (2019)¹²⁵ y F. Li *et al.* (2019)¹⁵⁹, quienes a través de diferentes métodos desestabilizan la red del Li₂MnO₃, generando vacancias y/o defectos que favorecen la difusión de litio. Esto último, favorece la quimisorción de CO₂ como carbonato de litio, tal cual ocurre con otros cerámicos de litio.^{99-101,112}

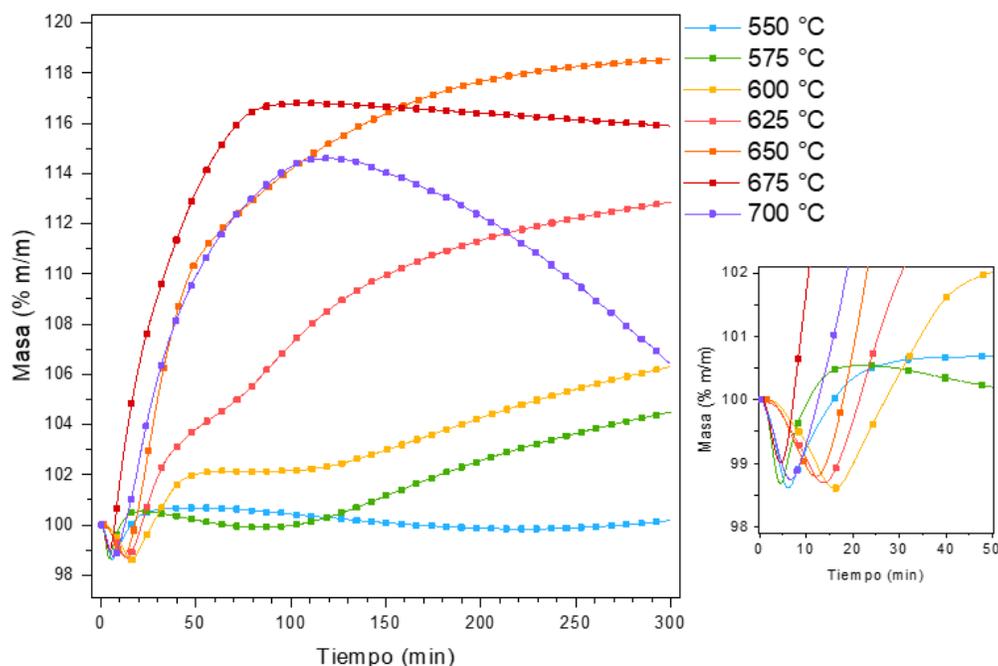


Figura V.6. Análisis termogravimétricos isotérmicos de 5 horas, entre 550 y 700 °C, del Li₂MnO₃ en CO al 5 % diluido en N₂. Recuadro derecho: Ampliación de los primeros 50 minutos.

Con el objetivo comparar adecuadamente los incrementos de masa para las diferentes isotermas, éstas se normalizaron en función de la masa mínima observada durante los primeros minutos, la cual es considerada como una etapa previa de activación de la estructura cristalina en superficie con base en la literatura previamente citada. Además, como referente, la captura teórica máxima de CO para el Li₂MnO₃ corresponde al 23.98 %m/m, cálculo realizado con la ecuación V.1; donde M_{CO} y $M_{Li_2MnO_3}$ son la masa molar de CO y de Li₂MnO₃, respectivamente.

$$\text{Captura teórica CO} = \frac{M_{CO}}{M_{Li_2MnO_3}} * 100 \quad \text{Ecuación V.1}$$

Las isotermas normalizadas se pueden apreciar en la figura V.7. En las cuales se observa que, a 550 °C se presenta únicamente una captura superficial, aparentemente; mientras que, entre 575 y 625 °C se observan dos comportamientos de ganancia de masa, que se pueden asociar a dos tipos de procesos de captura de CO y CO₂ en materiales cerámicos. Durante la primera hora se presenta la captura superficial y, posteriormente, también la captura en volumen de estos gases; ya sea, directamente el CO, o bien, el CO₂ producto de la oxidación del monóxido de carbono al retirar oxígenos de la red cristalina del material de estudio. Por encima de 625 °C, la ganancia en peso se debe a los dos procesos de captura (uno superficial y otro difusivo), indistinguibles uno de otro a través de este análisis.^{83,85,96,106,160}

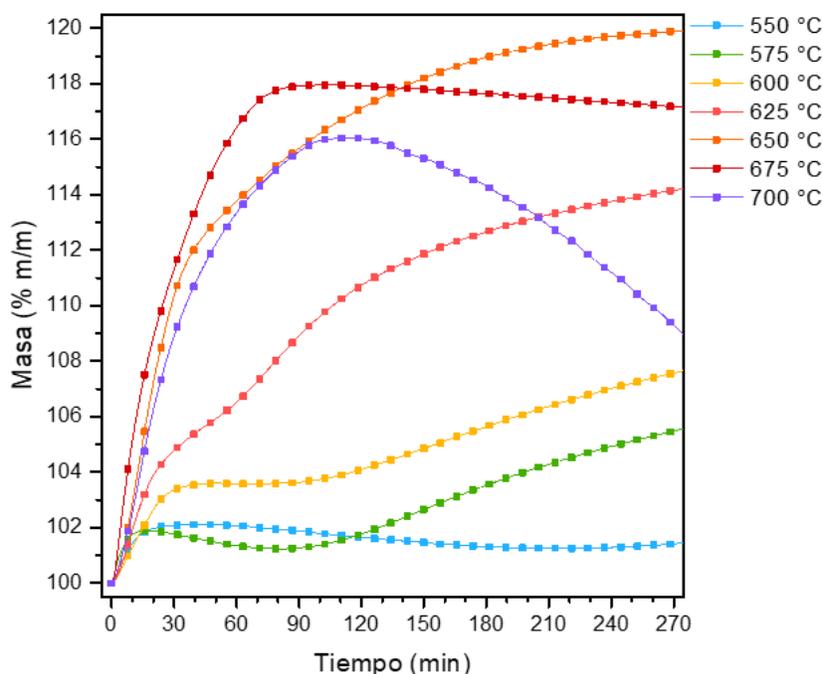


Figura V.7. Análisis termogravimétricos isotérmicos de 5 horas normalizados del Li₂MnO₃ en CO al 5 % diluido en N₂.

El incremento en masa asociado con la captura es mayor a 650 °C (19.9 % m/m) que a 675 °C (17.2 %m/m) al cabo de 5 horas. Sin embargo, durante los primeros 90 minutos la captura es mayor a 675 °C, estabilizada en 17.9 %m/m entre la adsorción y la desorción; mientras que, a 650 °C es de 15.6 %m/m y continúa aumentando. A 700 °C, el máximo de

captura es de 16.0 %m/m a los 110 minutos y, posteriormente, disminuye el porcentaje en masa asociado con la desorción de CO₂, o descarbonatación, proveniente de los gases previamente capturados. La desorción de esta especie es corroborada por el experimento dinámico mostrado en la figura V.5.

Al analizar los productos de las isoterma por difracción de rayos X (figura V.8), se identificaron las fases cristalinas correspondientes a manganito de litio (LiMnO₂, ficha 01-075-8605), carbonato de litio (Li₂CO₃, ficha 01-080-1307) y óxido de manganeso (II) (MnO, ficha 01-075-0625). En la figura V.8 se aprecia que la fase cristalina del Li₂MnO₃ no se identifica tras reaccionar con CO durante un período de 5 h desde 550 hasta 700 °C. Además, se observa la formación de la fase cristalina de LiMnO₂ entre 550 y 625 °C; la cual, no es identificable a temperaturas mayores. Mientras que, el Li₂CO₃ y el MnO se encuentran presentes en todos los productos de las isoterma, aumentando sus intensidades relativas con el aumento de la temperatura, salvo por el caso de los productos de la isoterma de 700 °C. Este último patrón de difracción presenta una disminución en la intensidad relativa de las señales asociadas al carbonato de litio, lo cual concuerda con la pérdida de masa observada en el análisis termogravimétrico a la misma temperatura después de 2 h, efecto asociado a la desorción de CO₂.

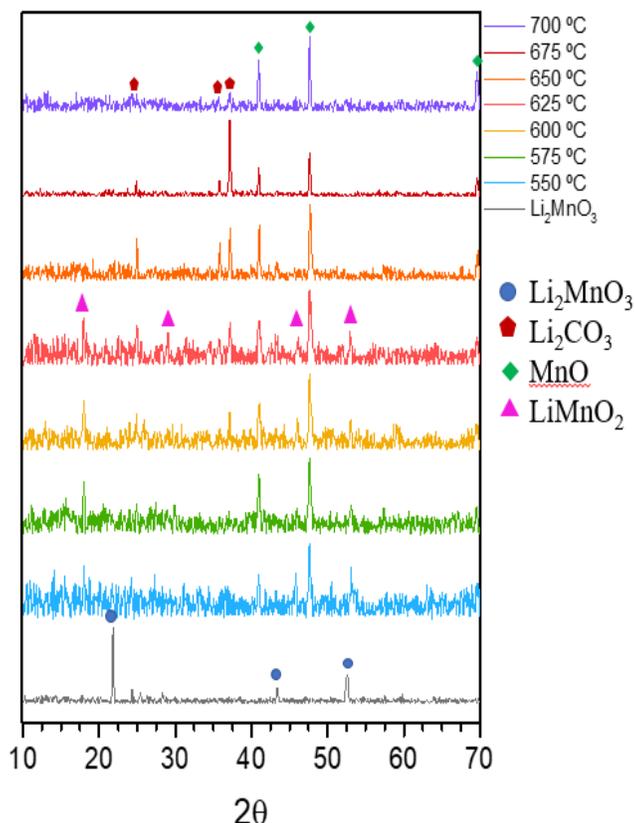


Figura V.8. Patrones de difracción de rayos X de los productos de las isotermas de los análisis termogravimétricos en CO al 5 % diluido en nitrógeno. Se incluye el Li_2MnO_3 con fines comparativos.

Como análisis complementarios, se realizaron los mismos análisis isotérmicos en un reactor catalítico durante 10 horas para evaluar la estabilidad del proceso y los productos gaseosos que son generados por la reacción entre Li_2MnO_3 y CO. En la figura V.9 se observa el consumo de CO y la producción de CO_2 en función de la temperatura y el tiempo. Durante los primeros minutos se presenta, para todas las isotermas, un consumo elevado de CO que posteriormente se estabiliza, a la vez que se observa una alta y estable formación de CO_2 . Sin embargo, este porcentaje de producción es menor al esperado para el respectivo consumo de CO. Esto se atribuye a tres fenómenos:

- (1) No todo el CO que reacciona con la superficie del material produce CO_2 . Sino que, el CO puede reaccionar directamente para producir carbonato de litio.

- (2) Parte del CO₂ formado, en la superficie del material, es quimisorbido por el Li₂MnO₃ como carbonato de litio.
- (3) Parte del CO₂ formado es liberado de la superficie al medio.

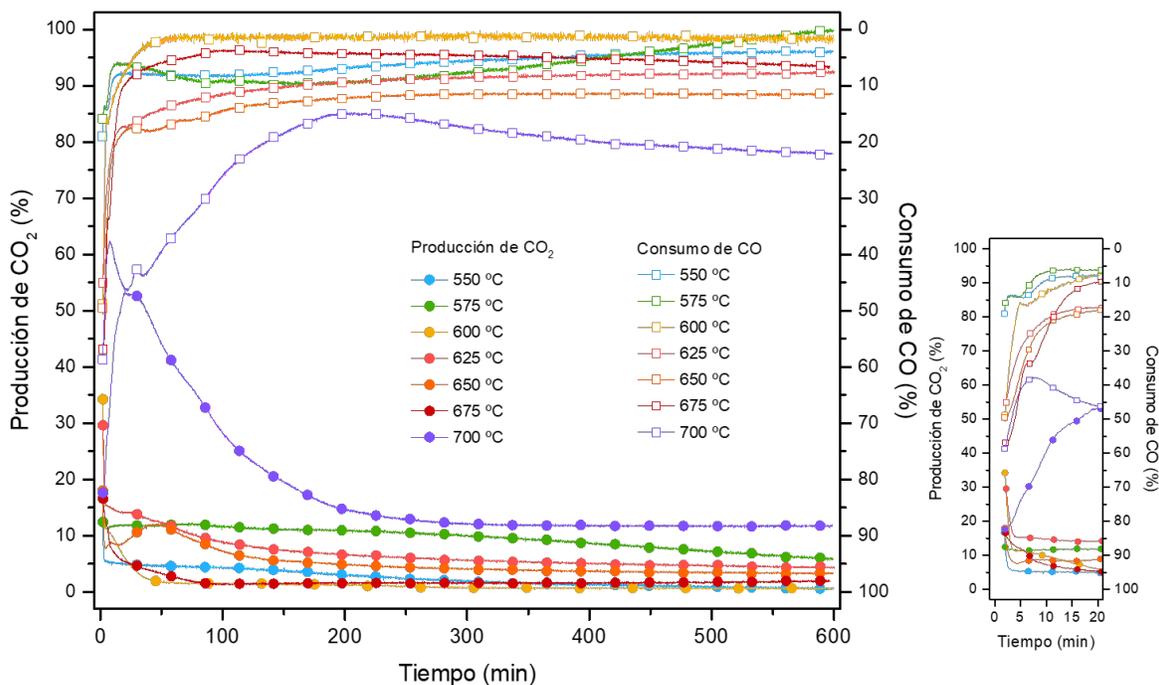


Figura V.9. Consumo de CO y producción de CO₂ en procesos isotérmicos de 10 h con Li₂MnO₃ en CO al 5% diluido en argón. Recuadro derecho: Ampliación de la evolución de CO y CO₂ durante los primeros 20 minutos.

Al caracterizar los productos de estas isotermas por difracción de rayos X (figura V.10) se encontró la formación de Li₂CO₃ y MnO, mismas especies químicas que se identificaron en los productos de los análisis termogravimétricos isotérmicos. Cabe destacar que no se identificó la presencia de LiMnO₂, lo que indica que es una especie reactante con el monóxido de carbono en función del tiempo que transcurre la reacción y de la temperatura a la que ocurra.

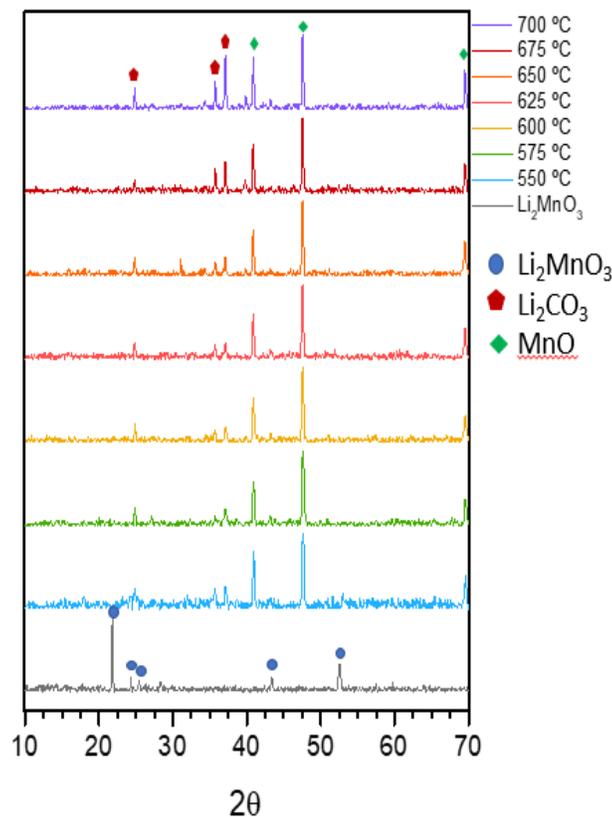


Figura V.10. Patrones de difracción de rayos X de los productos de las isoterma de 10 h del Li_2MnO_3 tratadas con CO al 5% diluido en argón. Se incluye el Li_2MnO_3 con fines comparativos.

Con base en el conjunto de experimentos realizados, se deduce que el CO es oxidado a CO_2 al retirar oxígenos en la superficie del material, lo que genera vacancias en la estructura cristalina del Li_2MnO_3 y estas son estabilizadas por la reducción de los iones de Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{2+} ; lo que conlleva a la formación de LiMnO_2 y MnO , respectivamente. Esto permite la quimisorción de parte del CO_2 producido, como Li_2CO_3 ; mientras que el resto es liberado de la superficie del material. Este proceso es denominado como: oxidación – captura de CO, en el cual se involucran las reacciones descritas de la ecuación V.2 a la ecuación V.9.



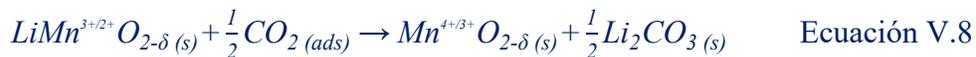
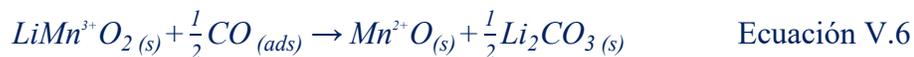
La ecuación V.2 describe la oxidación de CO (previamente adsorbido en la superficie del material) a CO_2 , a través de la formación de vacancias de oxígeno (δ) a nivel superficial en el material. Los estudios realizados por E. Lee & K. Persson (2014)¹⁶¹ y

C. James *et al.* (2016)¹⁶² sugieren que la formación de vacancias aniónicas en superficie es estabilizada por la reducción de los iones Mn^{4+} a Mn^{3+} , esto provoca que el Mn^{3+} migre en la estructura cristalina del Li_2MnO_3 , interconectando las capas de Li^+ y las capas conformadas por Mn^{4+}/Li^+ . Este proceso conlleva a la formación de la estructura cristalina del $LiMnO_2$. Asimismo, estos autores mencionan que la difusión de las vacancias aniónicas es necesaria desde la superficie hacia el volumen del material, permitiendo la difusión de los iones O^{2-} a la superficie. Todo lo anterior, en conjunto, favorece la difusión de los iones Li^{1+} , demostrado por una mejor eficiencia en procesos de carga descarga cuando el material (Li_2MnO_3) presenta vacancias de oxígeno ($Li_2MnO_{3-\delta}$).^{163,164}

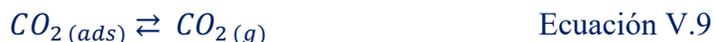
La reacción entre el Li_2MnO_3 y el CO adsorbido procede, tal que, se forma $LiMnO_2$ y Li_2CO_3 (ecuación V.3). También puede ocurrir que el CO_2 adsorbido en superficie reaccione directamente con la fase cristalina del manganito de dilithio (Li_2MnO_3), la cual ha sido activada por la formación de vacancias de oxígeno (ecuación V.4), para formar carbonato de litio (Li_2CO_3) y dióxido de manganeso (MnO_2). Este último presenta propiedades oxidativas frente al CO (ecuación V.5), lo cual permite que el proceso de oxidación de CO continúe.^{117,118,122,123}



Como se mencionó con anterioridad, la especie química $LiMnO_2$ es reactiva frente al CO, dando como productos carbonato de litio y MnO (ecuación V.6). Ésta puede ser una reacción directa, o bien ocurrir (como en el caso anterior) a través de la formación de vacancias de oxígeno (ecuaciones V.7 y V.8), dando lugar la formación de dióxido de carbono adsorbido en superficie que reacciona con la estructura cristalina para formar carbonato de litio y dióxido de manganeso con deficiencia de oxígeno que continuará oxidando el CO, proceso aclarado en la ecuación V.5.



Es preciso aclarar que el CO₂ adsorbido en superficie presenta un equilibrio de adsorción – desorción (ecuación V.9); por lo que, una vez formado puede ser liberado de la superficie al medio. El CO₂, también, puede ser quimisorbido como carbonato de litio al reaccionar con Li₂MnO₃ y/o LiMnO₂, como se representa en las ecuaciones V.4 y V.8.



V.4. Efecto de la velocidad espacial

El tipo de mecanismo propuesto, por el cual se lleva a cabo la oxidación – captura de CO en el Li₂MnO₃ es dependiente de diferentes variables; tales como: la conductividad iónica, la presencia de defectos, la temperatura, el área superficial (el número de sitios activos para la fisorción) y la velocidad espacial. De acuerdo con A. Boulineau *et al.* (2010)¹³⁰ y T. Matsunaga *et al.* (2016)¹³³, los defectos cristalinos del tipo de falla de apilamiento (*stacking faults* en inglés) del material Li₂MnO₃ disminuyen en número si la síntesis se realiza a partir de los óxidos de litio y manganeso, a altas temperaturas y a tiempos prolongados de calcinación, debido a la generación de ordenes cristalinos. Lo cual repercute en la formación de una estructura mucho más estable.

Dadas las condiciones de síntesis, el Li₂MnO₃ sintetizado presenta una estructura mucho más estable en comparación con la que se obtendría a partir de otros precursores como carbonatos, menores temperaturas de síntesis o menores tiempos de calcinación. Además, el área superficial obtenida es mínima debido al método de síntesis propuesto. Por lo tanto, al minimizar las variables que pueden afectar el proceso de oxidación – captura de CO se puede estudiar el efecto neto de la velocidad espacial. Es preciso aclarar que la velocidad espacial

se refiere al flujo de gas que atraviesa, de manera transversal, una cantidad determinada de muestra (masa) en un volumen específico (celda del reactor).

En una perspectiva de futuras aplicaciones industriales y de evaluar si la velocidad espacial es un factor preponderante en el proceso, se realizaron análisis dinámicos en un reactor catalítico utilizando flujos de 40, 60, 80 y 100 mL/min de una mezcla de CO en Ar (al 5 % en mol) a través de 100 mg de Li_2MnO_3 . Al no variar la cantidad de muestra (Li_2MnO_3) utilizada, ni el volumen que ocupa en la celda, la velocidad espacial está directamente relacionada con el flujo utilizado; partiendo de lo anterior, para efectos prácticos y facilitar la lectura, el texto descriptivo de los procesos se desarrolla en función del flujo y se le relaciona con la velocidad espacial.

En la figura V.11 se presenta el consumo de CO y la producción de CO_2 de los análisis dinámicos realizados variando la velocidad espacial, en función de la temperatura. Para las cuatro velocidades empleadas, se observa que el consumo de CO ocurre desde 300 °C, con un máximo de consumo entre 668 y 670 °C; temperatura, a partir de la cual, el consumo de CO disminuye drásticamente. Al evaluar la evolución de CO en función de la velocidad espacial, se puede notar que el consumo de CO aumenta con la disminución de la velocidad espacial en todo el intervalo de temperatura. Particularmente, el mayor consumo de CO ocurre con un flujo de 40 mL/min (83.70 % a 668°C), mientras que el menor consumo se presenta con un flujo de 100 mL/min (39.23 % a 670 °C).

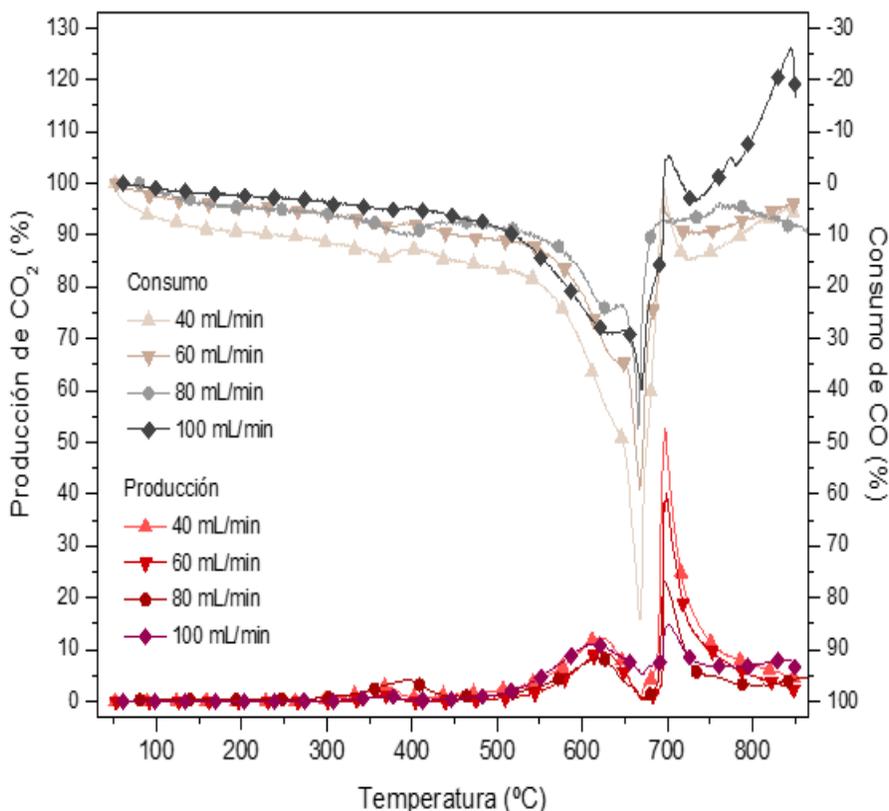


Figura V.11. Efecto de la velocidad espacial en el consumo de CO y la producción de CO₂ en función de la temperatura, en 100 mg de Li₂MnO₃ con flujos de 40, 60, 80 y 100 mL/min de CO diluido al 5% en argón.

Asimismo, para las cuatro velocidades espaciales empleadas se observa la formación de CO₂ desde 300 °C con un máximo relativo de ~10 % entre 615 y 625 °C. Aparentemente en este intervalo de temperatura la producción de CO₂ no depende de la velocidad espacial. Posteriormente, la producción de CO₂ disminuye hasta un valor de 0.5–5 % entre 668 y 670 °C, que corresponde con la temperatura de mayor consumo de CO para cada velocidad espacial, respectivamente. A partir de 690 °C, la producción de CO₂ incrementa nuevamente hasta una producción máxima entre 697 y 700 °C. Debido a que este fenómeno ocurre a temperaturas superiores a las que se presenta un consumo de CO equiparable, se le asocia principalmente con la desorción de CO₂ por parte del carbonato de litio formado como consecuencia del proceso de oxidación – captura de CO (evidencia observada en análisis previos).

Cabe destacar que, a un flujo de 100 mL/min se observa que el consumo de CO por encima de 700 °C es negativo; es decir, el CO es desorbido por el material. Lo cual, indica que a una velocidad espacial alta no todo el CO adsorbido por el material reacciona en su totalidad para formar CO₂ (que, posteriormente, es quimisorbido como Li₂CO₃). Este fenómeno ocurre porque el tiempo de interacción, entre la molécula en fase gas y la superficie sólida, no es el suficiente para que ocurra la reacción completamente.

Con la finalidad de ilustrar el efecto de la velocidad espacial en el proceso de oxidación – captura de CO, se reportan en la tabla V.1 el consumo máximo de CO y la producción de CO₂ máxima, al igual que las temperaturas a las que ocurren con base en el flujo utilizado y la velocidad espacial respectiva.

Tabla V.1. Porcentajes de consumo de CO y producción de CO₂ asociada a la desorción, en función de la temperatura para flujos de 40, 60, 80 y 100 mL/min en 100 mg de Li₂MnO₃.

Flujo (mL/min)	Velocidad espacial (L g ⁻¹ h ⁻¹)	Máximo de consumo de CO (%)	Temperatura de máximo consumo de CO (°C)	Máximo de producción de CO ₂ (%)	Temperatura de máxima producción de CO ₂ (°C)
40	24	83.7	668	52.7	697
60	36	59.1	668	40.2	699
80	48	52.2	668	43.8	697
100	60	39.2	670	15.0	700

Al analizar los valores obtenidos, se observa que con el incremento de la velocidad espacial el consumo máximo de CO disminuye, desde 83.7 hasta 39.2 %. Asimismo, la producción máxima de CO₂ disminuye, desde 52.7 hasta 15.0 %, con el incremento de la velocidad espacial. Como se indicó con anterioridad, la cantidad de CO₂ producido a temperaturas superiores de 690 °C se asocia mayoritariamente con la desorción de CO₂ por la descomposición de Li₂CO₃, producto del proceso de oxidación – captura de CO. Esto implica que, entre mayor sea la producción de CO₂ a altas temperaturas, mayor habrá sido la oxidación – captura de CO en el Li₂MnO₃, durante el proceso dinámico. Recordando que por debajo de la temperatura de desorción la producción de CO₂ no es dependiente de la

velocidad espacial, el aumento del consumo de CO al disminuir la velocidad espacial indica que la diferencia en el consumo de CO es capturada por el Li_2MnO_3 . Es así como, se observa que entre menor sea la velocidad espacial, mayor será el consumo de CO, mayor la captura de CO y mayor la desorción de CO_2 previamente quimisorbido como Li_2CO_3 . Por lo tanto, la captura de CO se encuentra inversamente relacionada con la velocidad espacial; es decir, a mayor velocidad espacial menor será la captura de CO.

Tras realizarse los experimentos dinámicos, se evaluó el efecto de la velocidad espacial en procesos isotérmicos, para lo que se seleccionaron las temperaturas de 550, 575, 600, 625, 650, 675 y 700 °C a dos flujos de CO diferentes: 60 y 100 mL/min. En la figura V.12 se muestran las isotermas de consumo de CO para un flujo de 60 mL/min (a), y para un flujo de 100 mL/min (b); asimismo, se muestra la producción de CO_2 para los flujos mencionados previamente (c y d, respectivamente). De las figuras V.12 (a) y (b), se observa un consumo de CO elevado durante los primeros 40 minutos. El consumo de CO inicial aumenta con el incremento de la temperatura para, posteriormente, disminuir con el paso del tiempo hasta estabilizarse al cabo de 3 horas a ~10% de consumo. Además, en las figuras V.12 (c) y (d), se muestra que la mayor producción de CO_2 ocurre durante los primeros 40 minutos de la reacción; subsecuentemente, la producción se estabiliza a ~10 %. Es preciso mencionar que, en todo el intervalo de tiempo la producción de CO_2 es menor al consumo de CO, debido a la oxidación – captura del último.

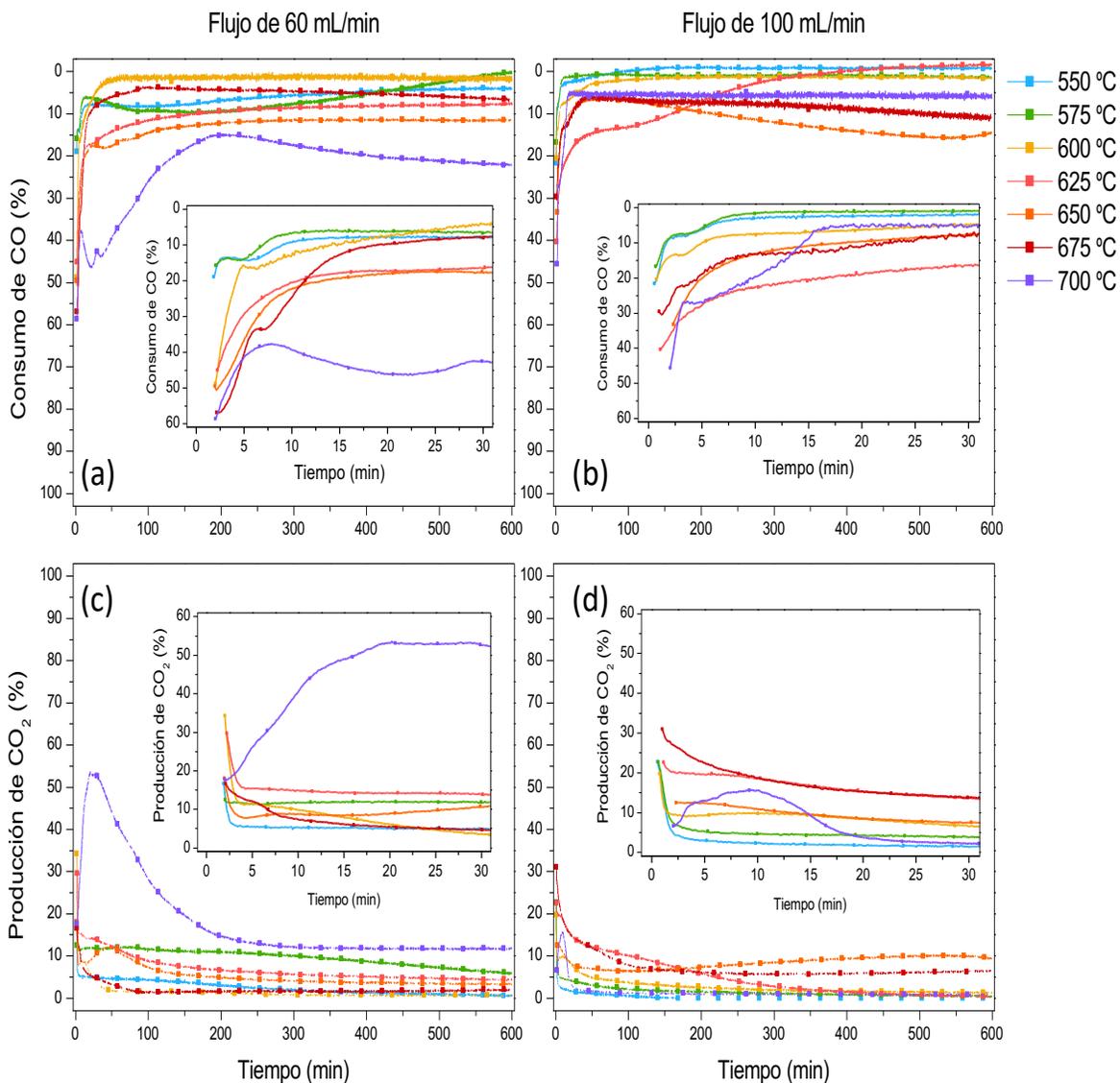


Figura V.12. Evoluciones isotérmicas de consumo de CO a 60 mL/min (a) y 100 mL/min (b); y producción de CO₂ a 60 mL/min (c) y a 100 mL/min (d). Los recuadros interiores corresponden a la ampliación de los primeros 30 minutos para la evolución isotérmica respectiva.

Al comparar el consumo de CO entre los dos flujos (60 y 100 mL/min) a las mismas temperaturas, se observa que el consumo es mayor para el flujo de 60 mL/min. Efecto que se debe a un mayor tiempo de retención de la fase gaseosa en la superficie del sólido. Asimismo, la producción de CO₂ incrementa considerablemente (considerando el respectivo consumo de CO) con el aumento de flujo de 60 a 100 mL/min. Esto es explicado en la literatura, ya que el proceso de oxidación de CO es cinéticamente más rápido que la captura o quimisorción

de esta especie; pues, este último proceso se encuentra limitado por la difusión del litio (del seno de la partícula del material a la superficie de éste; dicho de otro modo, la difusión del carbonato de litio de la superficie al seno de la partícula). Es así como, al aumentar la velocidad espacial se reduce el tiempo de interacción entre las moléculas en fase gas y la superficie, por lo que ocurre preferentemente el proceso más rápido (oxidación de CO a CO₂).^{81,82,85,86,100,105,165-167}

Un efecto interesante observado es que a 700 °C, la producción de CO₂ es más cercana al consumo de CO en todo el intervalo de tiempo. Esto se debe a que a 700 °C la captura de CO es baja y el carbonato de litio formado, del proceso de oxidación – captura de CO en el Li₂MnO₃, tiende a la desorción de CO₂.

De estos experimentos se deduce que, durante los primeros 40 minutos del proceso, el consumo de CO es mayor por la activación del material (a través de la generación de vacancias de oxígeno). Esto provoca la oxidación de CO a CO₂ que es capturado, posteriormente, como Li₂CO₃. Asimismo, la captura de CO más importante ocurre en este intervalo de tiempo, evidenciado por la zona que exhibe la mayor diferencia entre producción de CO₂ y consumo de CO. Además, en los subsecuentes 560 minutos de las isotermas, la producción de CO es menor al consumo de CO₂, como consecuencia de que el proceso de captura de CO continúa (aunque en menor proporción), corroborado por los experimentos termogravimétricos (ver figura V. 7).

V.5. Efecto de la presión parcial de CO₂

Los experimentos previamente realizados permitieron identificar que previo al incremento de masa ocurre una pérdida de ~1.5 %m/m, durante la cual se produce CO₂. Con el objetivo de determinar el papel de esta especie química durante el proceso de oxidación -captura de CO, se estudió el efecto de la presencia de CO₂ (P_{CO_2}) en el flujo de gases.

Primeramente, fue preciso identificar si se requiere solamente de una etapa de activación de la superficie para que ocurra la difusión de litio en la estructura cristalina, como

sugieren Laurent-F. Massel *et al.* (2019).¹²⁵ y F. Li *et al.* (2019)¹⁵⁹, tal que esto permita la reacción entre el CO₂ producido y el Li₂MnO₃. Alternativamente, es un proceso que se lleva a cabo simultáneamente en el que el CO reacciona con los iones O²⁻ en superficie, lo que permite la difusión de Li¹⁺ y O²⁻ para dar lugar a la captura del CO₂ formado en superficie (activación de la superficie y captura de CO₂). Para ello se realizó un experimento dinámico (mostrado en la figura V.13) con una atmósfera de CO (diluido al 5 % en mol en N₂) de 30 a 425 °C, en el que se observa una pérdida de 1.5 %m/m relacionada con la formación de CO₂, la cual se puede asociar a una etapa de activación superficial pues es necesaria para el subsecuente incremento de masa. Posteriormente, se modificó la atmósfera por una de CO₂ saturado; al cambiar la atmósfera de reacción se observa un incremento de tan sólo 0.5 %m/m, que corresponde a una captura de CO₂. Esto es evidencia de que la superficie después de reaccionar con CO es capaz de capturar CO₂, caso que no ocurre si el material se somete únicamente a un flujo saturado de CO₂. Sin embargo, el incremento de masa es prácticamente nulo en comparación con el incremento observado de hasta 14.7 %m/m en una atmósfera de CO diluido en nitrógeno. Esto es indicio de que es necesaria una activación continua de la superficie con un agente reductor, en este caso CO, el cual permite la formación de vacancias de oxígeno que migren en la estructura cristalina, lo que la desestabiliza y da lugar a la difusión de los iones Li¹⁺ y O²⁻ para llevar a cabo la captura química volumétrica de CO₂.

En el proceso de oxidación – captura de CO, la desorción de parte del CO₂ formado parece ser necesaria. En el caso en el que todo el CO que reaccione con la superficie del cerámico fuese capturado, como carbonato de litio, se evitaría la formación de vacancias aniónicas que desestabilicen la estructura cristalina. Este proceso limitaría la difusión de los iones Li¹⁺ y O²⁻. En consecuencia, la captura sería principalmente superficial y con una eficiencia significativamente menor.

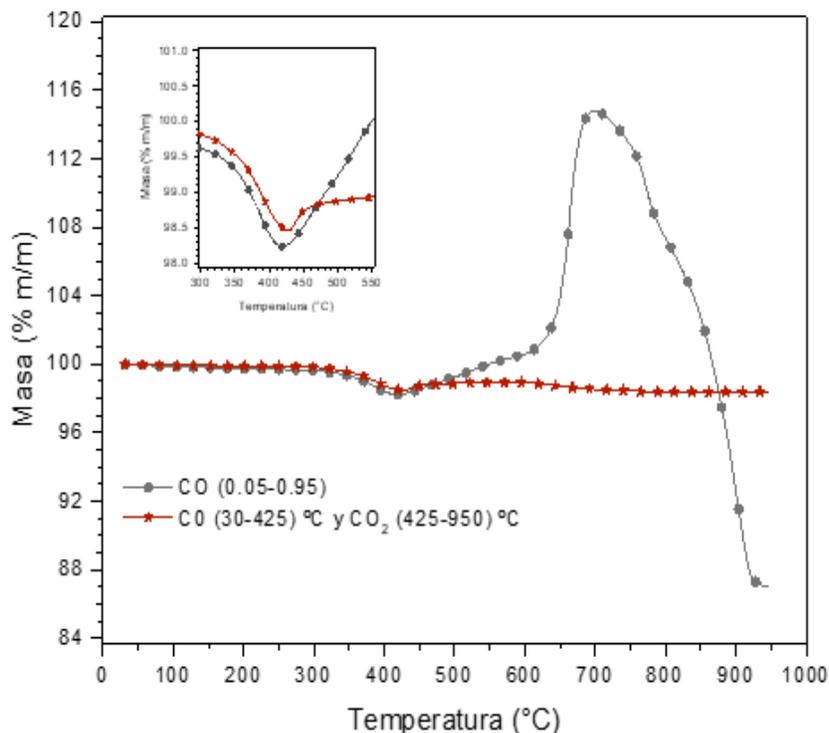


Figura V.13. Análisis termogravimétricos dinámicos del Li_2MnO_3 en: CO (al 5% en N_2) entre 30 y 425 °C, con cambio de atmósfera a CO_2 saturado desde 425 hasta 950 °C [Rojo] y CO al 5% en N_2 de 30 a 950 °C [Gris]. Recuadro superior izquierdo: Ampliación de la pérdida y ganancia de masa entre 300 y 550 °C.

Subsecuentemente, se evaluó la presencia de CO_2 en el proceso de oxidación – captura de CO al adicionar diferentes presiones parciales de CO_2 (0.03, 0.05 y 0.10), manteniendo la concentración de CO constante ($P_{\text{CO}} = 0.05$), la presión parcial restante corresponde a N_2 . Esto con el objetivo de identificar si en una atmósfera con presencia de dióxido de carbono se favorece el equilibrio de la reacción de captura de CO_2 ; en dirección de la formación de Li_2CO_3 . Para lo cual, se realizaron primeramente experimentos dinámicos en las atmósferas antes mencionadas y la comparación con respecto a una atmósfera compuesta por CO y N_2 (figura V.14).

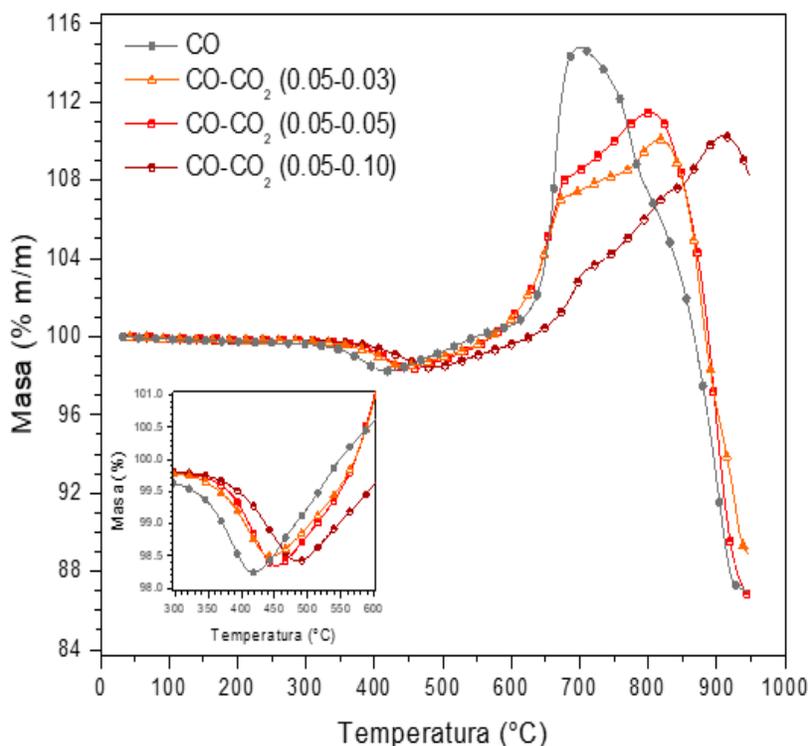


Figura V.14. Análisis termogravimétricos dinámicos del Li_2MnO_3 en CO con diferentes presiones parciales de CO_2 (0.03, 0.05 y 0.10). Recuadro inferior izquierdo: Ampliación de pérdida de masa entre 300 y 600 °C.

Los análisis dinámicos muestran que al adicionar CO_2 en la composición de la atmósfera, el proceso de activación del material por la oxidación de CO a CO_2 se desplaza a mayor temperatura. El inicio de la pérdida de masa, asociado al proceso de activación de la superficie del material, se modifica de 300 ($P_{\text{CO}} = 0.05$) a 320 ($P_{\text{CO}} = 0.05$, $P_{\text{CO}_2} = 0.03$), 325 ($P_{\text{CO}} = 0.05$, $P_{\text{CO}_2} = 0.05$) y 350 °C ($P_{\text{CO}} = 0.05$, $P_{\text{CO}_2} = 0.10$). En correlación a ello, el mínimo observado es desplazado a mayor temperatura de 420 a 440, 455 y 485 °C, respectivamente, con el aumento de la presión parcial de CO_2 . Además, la ganancia de masa es desplazado a mayor temperatura con el aumento en la presión parcial de CO_2 . Sin embargo, al comparar la captura presentada a 700 °C, la eficiencia disminuye a 31.3, 35.6 y 12.9 % (para $P_{\text{CO}} = 0.05$ y $P_{\text{CO}_2} = 0.03$, 0.05 y 0.10, respectivamente) con respecto al máximo observado, dinámicamente, en una atmósfera de CO (eficiencia del 61.3 % con un incremento de 14.7 %m/m). Consiguientemente, al comparar los máximos de captura (Tabla V.2) para las

diferentes presiones parciales se encontró, para los tres casos, una captura de ~72 %* con respecto a la observada en una atmósfera de CO y N₂.

Tabla V.2. Aumento máximo de masa por captura de CO y/o CO₂ por efecto de la presión parcial de CO₂ y la temperatura en la que se presenta.

Presión parcial de CO ₂	Presión parcial de CO	Aumento de masa por captura de CO y/o CO ₂ (%)	Temperatura de máximo aumento de masa (°C)
0	0.05	14.7	700
0.03	0.05	10.0	816
0.05	0.05	11.5	800
0.10	0.05	10.3	910

A partir de los resultados anteriores, se procedió a evaluar el efecto de CO₂ en procesos isotérmicos, para lo cual, se seleccionaron presiones parciales de CO y CO₂ iguales (0.05) y se realizaron isotermas desde 550 hasta 700 °C, para realizar comparaciones directas con las isotermas en atmósfera de CO. Adicionalmente, se realizaron isotermas a 750 y 800 °C con el objetivo de evaluar la captura de CO y/o CO₂ desplazada a mayor temperatura, por efecto de la presencia de CO₂.

En la figura V.15 se muestran las isotermas obtenidas; en las cuales se observa, durante los primeros 12 minutos, asociada con la activación de la superficie del material por la donación de oxígenos de la red cristalina al CO para ser oxidado a CO₂. Esto es congruente con lo observado en los experimentos anteriores. Cabe destacar que, el tiempo en el que se presenta el mínimo no es dependiente de la temperatura. Comparativamente, la forma de las isotermas es diferente con respecto a las realizadas en CO (diluido al 5% en N₂; ver figura V.4). Cuando no se adiciona CO₂ en el flujo de gases, el incremento del porcentaje en masa se realiza por etapas (captura superficial y volumétrica). En contraste, al adicionar CO₂ el porcentaje en masa incrementa continuamente hasta llegar al equilibrio entre el proceso de adsorción y desorción, siendo indistinguibles la captura superficial de la volumétrica en todo

* Cálculado en función de considerar como 100 % el incremento de 14.7% m/m mostrado, dinámicamente, a 700 °C en CO al 5% en N₂.

el intervalo tiempo. Esto sugiere que la presencia de una presión parcial de CO₂ modifica el mecanismo de oxidación – captura de CO, al desplazar el equilibrio de reacción hacia la quimisorción de CO₂ como carbonato de litio.

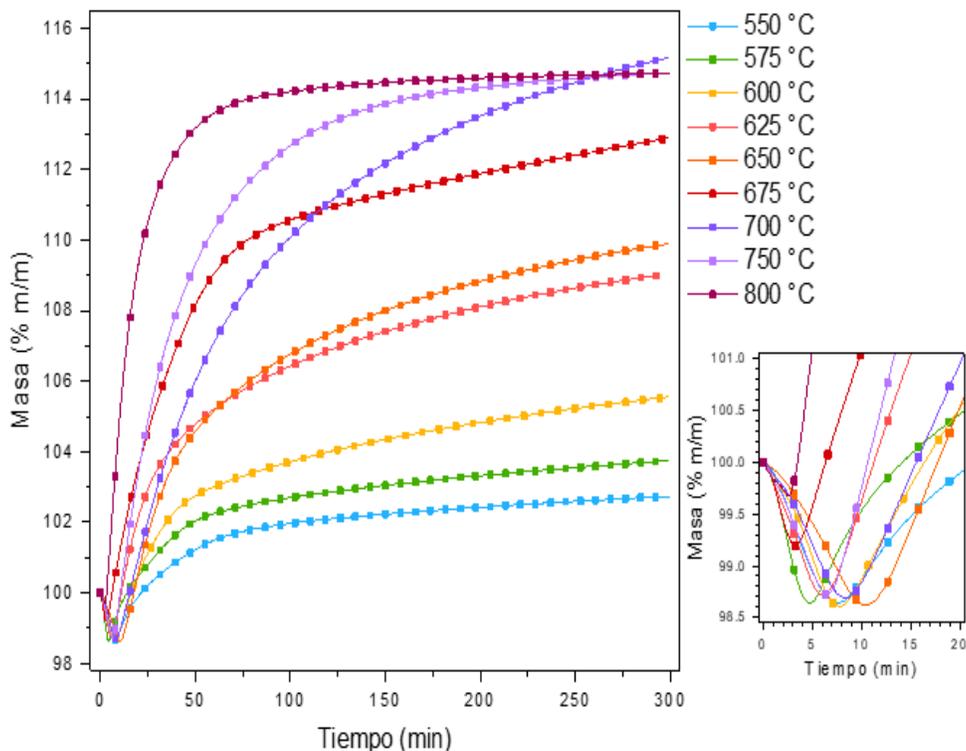


Figura V.15. Análisis termogravimétricos isotérmicos del Li_2MnO_3 en CO y CO₂, ambos al 5 % diluidos en nitrógeno. Recuadro a la derecha: Ampliación de los primeros 20 minutos de las isotermas, donde se muestra la pérdida de masa asociada a la activación de la superficie.

Con la finalidad de comparar adecuadamente el aumento en masa asociada a la captura de CO y/o CO₂, se normalizaron los datos obtenidos con respecto al mínimo de masa asociado a la activación de la superficie [figura V.16 (a)], para efectos comparativos se muestran también las isotermas normalizadas en CO de 550-700 y 800 °C [figura V.16 (b)]. El comportamiento observado en las isotermas es modificado con la adición de CO₂ en la atmósfera, pues a bajas temperaturas (550 – 625 °C) en una atmósfera de CO se observan dos tendencias en el aumento de masa asociados con la captura en superficie y volumétrica. Al adicionar CO₂, en una presión parcial de 0.05, se observa un aumento de masa progresivo en el que no es posible discernir la captura superficial de la volumétrica. A 675 °C con una

presión parcial de CO₂ de 0.05, la captura de CO y/o CO₂ es progresiva durante 5 h, siendo los primeros 90 minutos donde ocurre el aumento más significativo; tiempo en el que, igual, ocurre la captura máxima en una atmósfera de CO para estabilizarse, posteriormente. Es preciso señalar que, para el caso donde no se adiciona CO₂ inicialmente en la atmósfera de reacción sólo se observa una captura superficial a 550 °C durante los primeros minutos, la cual, permanece constante. En comparación, cuando se adiciona CO₂ en una P_{CO₂} = 0.05 la captura continúa incrementando. Lo anterior, se debe a que la temperatura es la adecuada para oxidar el CO a CO₂ activando la superficie del material (proceso que inicia en 300 °C) pero no lo suficientemente alta para activar térmicamente la difusión de litio para una captura volumétrica. Por lo que, al adicionar CO₂ el equilibrio de adsorción – desorción del CO₂ formado en la superficie del material se desplaza hacia la adsorción, lo que favorece su captura; o bien, activar la superficie del material por la generación de vacancias de oxígeno permite la captura volumétrica directamente de CO₂ (que no necesariamente es producto de la oxidación de CO) que se encuentra adsorbido en otros sitios activos del material.

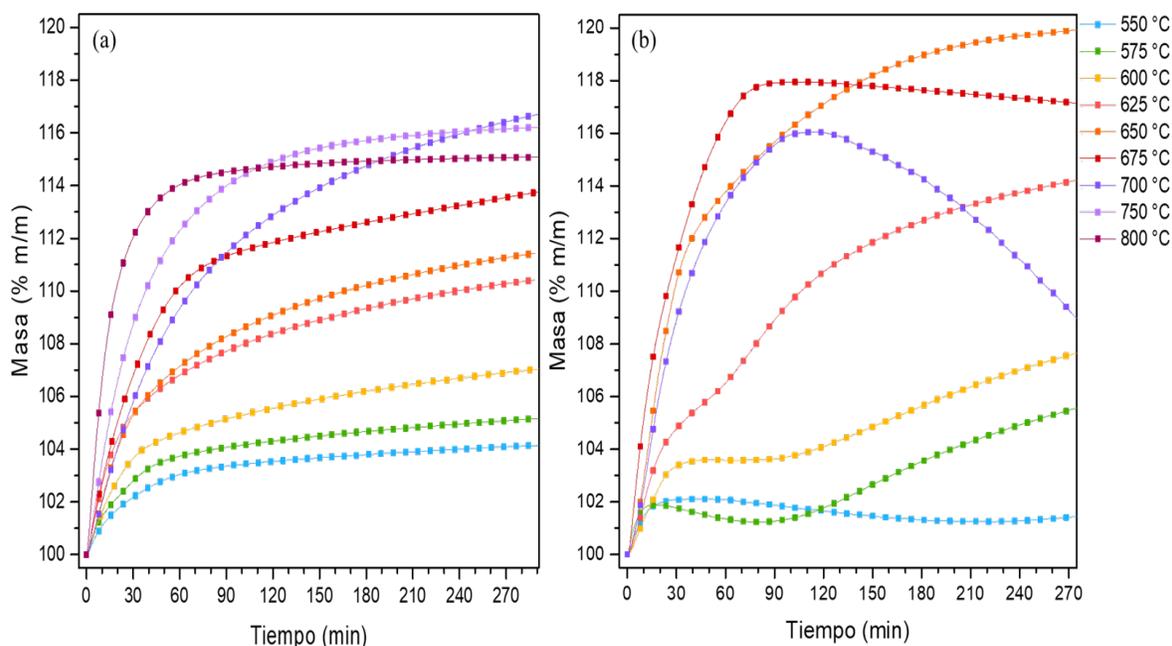


Figura V.16. Análisis termogravimétricos isotérmicos normalizados del Li₂MnO₃ en: (a) mezcla de CO y CO₂ (ambos al 5 % en N₂) y (b) CO al 5% en N₂.

En la figura V.17 se muestra la comparación de la captura máxima presentada en un flujo de CO a una presión parcial de 0.05, con y sin la adición de CO₂ a la misma presión

parcial. En el eje de las ordenadas izquierdo se muestra el porcentaje en masa y en el eje de las ordenadas derecho se muestra el respectivo valor de eficiencia* para el porcentaje en masa observado.

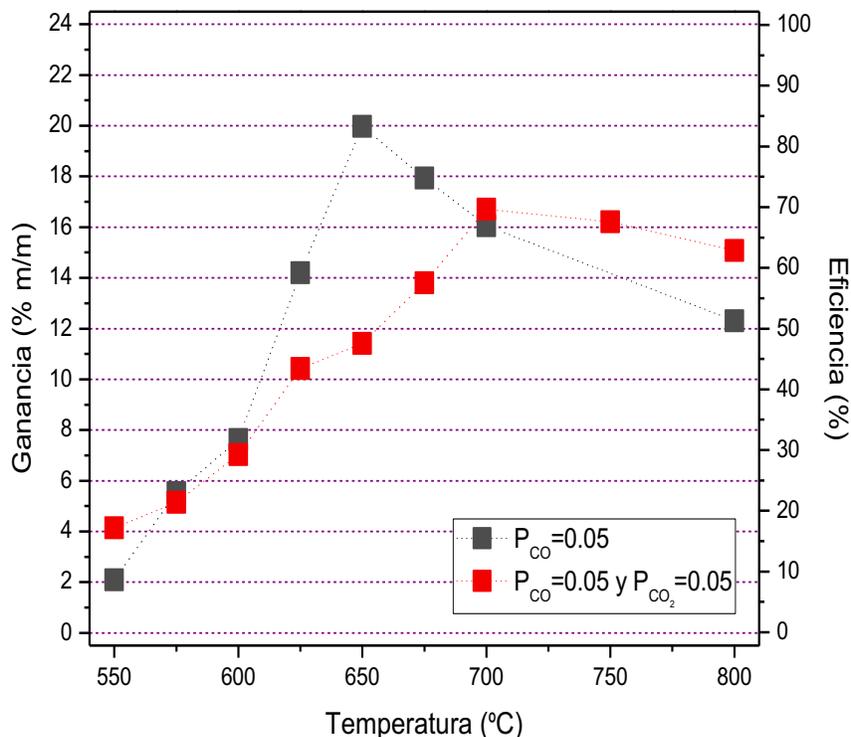


Figura V.17. Comparación del aumento en la captura máxima del Li_2MnO_3 en CO con y sin CO_2 adicionado. El eje Y izquierdo muestra la ganancia en %m/m y el eje Y derecho muestra la eficiencia respectiva para la ganancia en masa.

En el intervalo de temperatura de 575 a 675 °C el aumento en masa es menor con una presión parcial de CO_2 de 0.05 con respecto a una presión parcial inicial de cero. Lo anterior indica que adicionar CO_2 en la atmósfera de reacción disminuye la captura de CO y/o CO_2 . Asimismo, con la adición de CO_2 el tiempo en el que ocurre el aumento de masa más importante es de ~90 min, comparativamente menor a cuando no se adiciona a la mezcla de reacción. Con base en esto, se infiere que una vez llevaba a cabo la activación de la superficie del material (por la reacción entre el CO y el Li_2MnO_3 para generar CO_2), ésta puede continuar reaccionando con CO, el CO_2 formado en superficie y/o el CO_2 de la atmósfera de reacción. Lo que provoca que, los subsiguientes sitios de adsorción necesarios para la

* La eficiencia se calculó a partir de la captura máxima teórica de CO que puede presentar el material Li_2MnO_3 que corresponde al valor de 23.98 %m/m.

continua activación de la superficie (por acción de CO) se encuentran en competencia entre el CO y el CO₂ de la atmósfera. Es así como, la captura volumétrica máxima sea menor por la adición de CO₂ en la mezcla de reacción.

A temperaturas mayores (700, 750 y 800 °C) no se observa un proceso de desorción para una $P_{CO_2} = 0.05$ en comparación con el observado a 700 y 800 °C en sólo CO diluido en N₂. Esto es debido a que al adicionar CO₂ en una presión parcial de 0.05, el equilibrio de la reacción de descomposición de Li₂CO₃ a Li₂O y CO₂ (ecuación V.10) es desplazado en dirección de su formación. Es así como, el proceso de oxidación – captura de CO y/o captura de CO₂ es desplazado a mayor temperatura.



La captura máxima presentada a 700 y 800 °C, es mayor cuando se utiliza CO₂ en una presión parcial de 0.05. Cabe destacar que la captura máxima (20 %m/m) del material (Li₂MnO₃) se presenta a 650 °C en una atmósfera de CO al 5 %, diluido en N₂. Al adicionar CO₂ en la atmósfera de reacción, la captura es desplazada a mayor temperatura, siendo la captura máxima de 16.7 %m/m a 700 °C. Al comparar las isotermas que presentan la mayor captura en el menor tiempo, se encuentra que en una atmósfera compuesta por CO y N₂ la captura es de 17.9 %m/m a 675 °C; en comparación, con la captura de 14.6 %m/m a 800 °C con $P_{CO_2} = P_{CO} = 0.05$, balanceadas en N₂.

Los productos de las isotermas se analizaron por difracción de rayos X. En la figura V.18 se muestran los patrones de difracción obtenidos, en los cuales se identificaron las fases cristalinas Li₂CO₃ (ficha 01-080-1307), MnO (ficha 01-075-0625), LiMnO₂ (ficha 01-075-8605) y el material de estudio Li₂MnO₃ (ficha 01-081-1953). Además, en los productos obtenidos a temperaturas mayores de 675 °C se observa el desplazamiento de dos señales, asociadas al MnO, de 40.95 a 41.56° y de 47.65 a 48.35°, en 2 Θ . Al tratarse de un sistema cristalino cúbico, el desplazamiento de las señales a mayores valores de 2 Θ implica la disminución en todos los parámetros de la red cristalina. Esto se puede observar al comparar las fichas 01-075-0625 y 01-075-0257, donde ambas corresponden al MnO y la

primera presenta sus señales de difracción a menores valores de 2θ ; siendo sus parámetros de red a , iguales a 4.4240 y 4.4080 Å, respectivamente. La disminución en los parámetros de red observados en los productos de 700, 750 y 800 °C se pueden asociar a una menor cantidad de oxígenos en la estructura cristalina, producto de la donación de oxígenos por parte de la red para llevar a cabo la oxidación del CO a CO₂. Sin embargo, al no presentarse evidencia de la formación de Mn⁰ se propone la formación de la especie Li_xMn_{1-x}O, donde $x < 0.4$. La formación de esta estructura cristalina se fundamenta en la ficha 00-054-0262 que corresponde con la estructura Li_{0.4}Mn_{0.6}O del tipo cúbica y que presenta las señales asociadas al MnO desplazadas a mayores valores de 2θ . Asimismo, la temperatura a la cual se lleva a cabo la isoterma es lo suficientemente elevada para llevar a cabo la reacción en estado sólido del Li₂CO₃ y MnO que se obtienen como productos de la reacción entre CO y Li₂MnO₃, permitiendo la formación de la especie química propuesta, motivo por el cual se identifica así en la figura V.18.

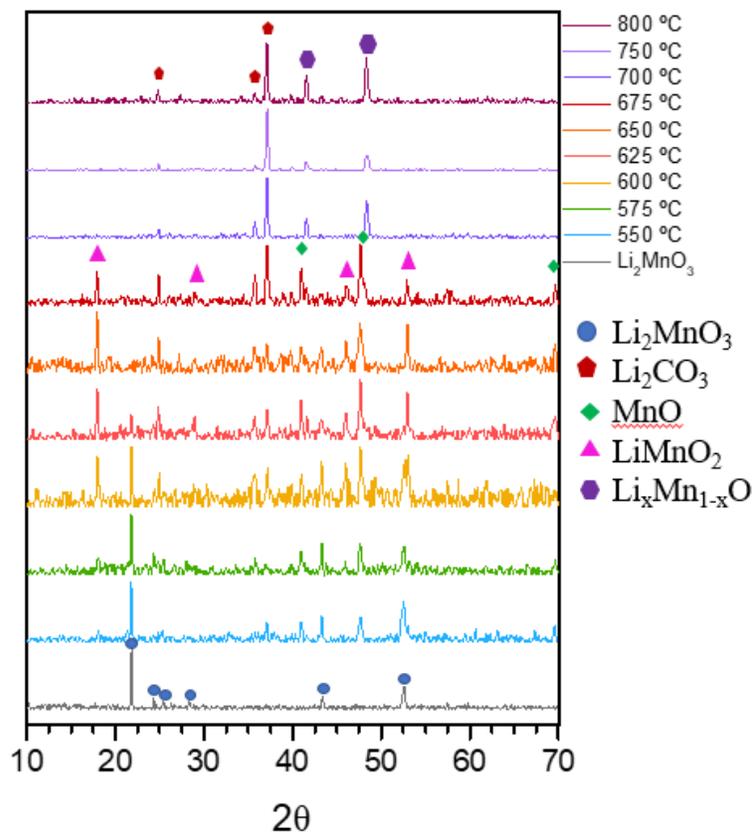


Figura V.18. Patrones de difracción de rayos X de los productos de las isotermas del Li₂MnO₃ tratadas con $P_{CO}=0.05$ y $P_{CO_2}=0.05$. Se incluye el Li₂MnO₃ con fines comparativos.

Al analizar los patrones de difracción se observa que la fase cristalina del Li_2MnO_3 es identificable entre 550 y 625 °C (caso que no ocurre cuando no se adiciona CO_2 a la atmósfera de reacción). Asimismo, se observa la aparición de la fase cristalina LiMnO_2 entre 550 y 675 °C, en comparación, con una atmósfera de CO (al 5 % en N_2) se identificó entre 550 y 625 °C. Es decir, la aparición de esta fase se desplaza a mayores temperaturas, lo que se puede asociar a una disminución en la reactividad del material por la presencia de CO_2 . La fase cristalina LiMnO_2 no es identificable a temperaturas superiores de 675 °C. A temperaturas iguales y/o mayores de 700 °C, se propone la identificación de la fase $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$, $x < 0.4$. Para todo el intervalo de temperatura, de 550 a 800 °C, se observa la formación de Li_2CO_3 .

Con base en la composición de los respectivos productos de las isotermas, se deduce que la reacción de oxidación – captura de CO ocurre por etapas, reaccionando primeramente el Li_2MnO_3 para producir Li_2CO_3 y MnO , consecuentemente se da lugar a la formación de LiMnO_2 por la reducción del estado de oxidación del Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{2+} . Esta especie química continúa reaccionando para formar los mismos productos (carbonato de litio y óxido de manganeso II). Las reacciones involucradas se describieron con anterioridad en las ecuaciones V.2–V.8.

A partir de los resultados obtenidos, se identifica que la presencia de CO_2 disminuye la captura de CO e incrementa el intervalo de temperatura en el que se realiza. Con el objetivo de evaluar la dependencia de la captura isotérmica de CO con la presión parcial de CO_2 , se realizaron, adicionalmente, los análisis termogravimétricos isotérmicos a 650, 675, 700 y 800 °C del Li_2MnO_3 con una presión parcial de CO_2 de 0.03 y 0.10, manteniendo constante la presión parcial de CO en 0.05. Estas temperaturas se seleccionaron por mostrar una diferencia de comportamiento más significativa, entre las isotermas realizadas con y sin $P_{\text{CO}_2}=0.05$, en CO diluido al 5% en nitrógeno.

En la figura V.19 se presentan las isotermas obtenidas a 650 °C para las diferentes presiones parciales de CO_2 . En éstas se observa, durante los primeros 15 minutos, la pérdida de masa de ~1.5 %m/m, asociada a la activación superficial del material. Cuando la presión

parcial de CO₂ es constante (0.03, 0.05 y 0.10), el tiempo en el que se presenta el mínimo de porcentaje de masa parece ser dependiente de la presión parcial, siendo de 8, 10 y 14 minutos, respectivamente. Sin embargo, esta aparente dependencia no se conserva a temperaturas superiores y no presenta relación con respecto al análisis termogravimétrico en el que no se adiciona CO₂. Por consiguiente, se deduce que el tiempo en el que ocurre la pérdida de masa, por la activación de la superficie, no es dependiente de la temperatura ni de la presión parcial de CO₂. No así la temperatura de la activación de la superficie, que demuestra ser dependiente de la presión parcial de CO₂ (ver figura V.14).

La captura de CO es significativamente mayor cuando no se adiciona CO₂ a la atmósfera de reacción (20.0 %m/m) y disminuye con el incremento de la presión parcial de CO₂; siendo de 13.1, 11.4 y 11.7 %m/m para P_{CO₂}= 0.03, 0.05 y 0.10, respectivamente. Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isotermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociado a la activación de la superficie [figura V.23 (a)].

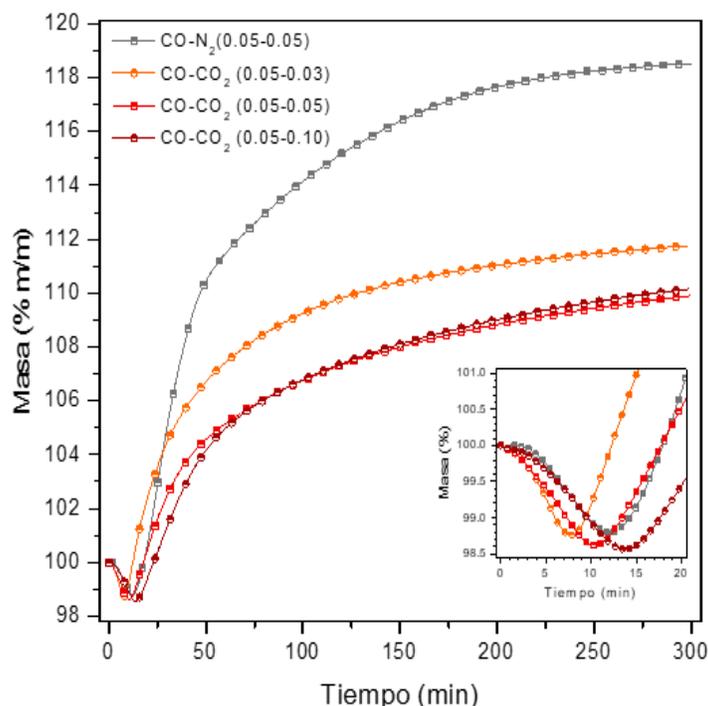


Figura V.19. Análisis termogravimétricos isotérmicos a 650 °C del Li₂MnO₃ variando la presión parcial inicial de CO₂ (0, 0.03, 0.05 y 0.10) con P_{CO}=0.05. Recuadro interior: Ampliación de la pérdida de masa durante los primeros 20 minutos.

Como se evidenció en los experimentos termogravimétricos dinámicos (ver figura V.13) es necesaria la continua activación de la superficie, producida por la reacción entre el CO y los oxígenos superficiales. Esto genera vacancias aniónicas que favorecen la difusión de O^{2-} del material a la superficie; a la vez que desestabilizan la estructura cristalina del Li_2MnO_3 , favoreciendo la difusión de Li^{1+} a la superficie. Todo esto, obviamente permitiendo la formación de Li_2CO_3 . Dado que, la captura disminuye con la adición de CO_2 , a una temperatura donde la descomposición del Li_2CO_3 no se encuentra favorecida, indica que el CO y el CO_2 compiten por los sitios activos de la superficie necesarios para la continua activación de la superficie que permite la quimisorción de CO y/o CO_2 . Además, al observarse que la captura es similar cuando la presión parcial de CO_2 es 0.05 y 0.10, sugiere que el proceso es menos dependiente de la temperatura con el aumento de la presión parcial de CO_2 , (esto se explica en el apartado; “V.6 Estudio cinético del proceso de oxidación – captura de CO”).

Los análisis termogravimétricos del Li_2MnO_3 en una atmósfera de CO (al 5 % en nitrógeno) con presión parcial inicial de CO_2 de 0, 0.03, 0.05 y 0.10; se muestran en la figura V.20. En la cuál se observa que, durante los primeros 10 minutos, ocurre la activación de la superficie (evidenciado por la pérdida de ~ 1.5 %m/m, fenómeno observado para el Li_2MnO_3 en presencia de CO, independientemente de la adición de CO_2). Al igual que el caso anterior, la captura de CO y/o CO_2 disminuye con el aumento de la presión parcial de CO_2 de 17.9 a 15.3, 13.8 y 12 %m/m* para una P_{CO_2} igual a 0, 0.03, 0.05 y 0.10, respectivamente. Sin embargo, para el caso de un flujo de CO al 5 % en nitrógeno, la captura de CO ocurre durante los primeros 90 minutos, posterior al cual, el material se encuentra en equilibrio entre la adsorción y la desorción de CO_2 ; por lo cual, ya no incrementa el porcentaje en masa capturado. En cambio, cuando se agrega CO_2 en el flujo de reacción, en los primeros 90 min, ocurre aproximadamente 80% de la eficiencia de la captura total para cada isoterma y continúa incrementando. Este fenómeno se asocia al desplazamiento a mayor temperatura del equilibrio de adsorción – desorción de CO_2 , por efecto de la presión parcial

* Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isotermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociada a la activación de la superficie [figura V.23 (b)].

de esta especie. Recordando que al ser una especie que compite por los sitios activos en superficie con el CO, la captura total disminuye con respecto a la observada en una atmósfera de CO en N₂.

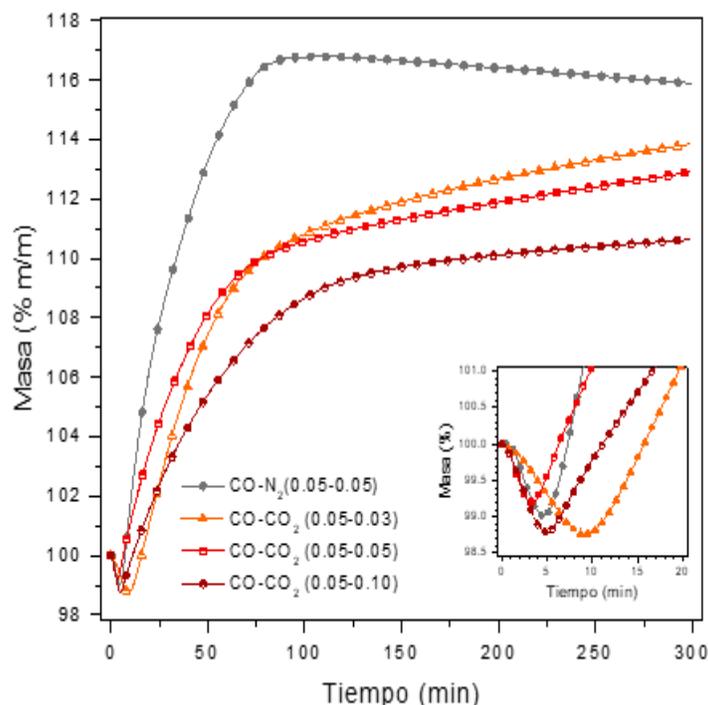


Figura V.20. Análisis termogravimétricos isotérmicos a 675 °C del Li₂MnO₃ variando la presión parcial inicial de CO₂ (0, 0.03, 0.05 y 0.10) con P_{CO}=0.05. Recuadro interior: Ampliación de la pérdida de masa durante los primeros 20 minutos.

En las isotermas realizadas a 700 °C para las diferentes presiones parciales de CO₂ se muestran en la figura V. 21. El comportamiento observado cuando se adiciona CO₂, en el medio de reacción, es un incremento en la captura al cabo de 5 horas. En comparación, cuando sólo se adiciona CO (diluido al 5% en N₂) la captura se realiza durante los primeros 110 minutos del análisis; posteriormente, el porcentaje en masa disminuye como consecuencia de la desorción de CO₂ por la descomposición de carbonato de litio (formado durante el proceso de oxidación – captura de CO).

Al analizar los primeros 10 minutos, de los análisis termogravimétricos, se observa la pérdida de masa de ~1.3 %m/m para P_{CO₂}= 0, 0.03 y 0.05 con P_{CO}= 0.05, que se asocia con la activación de la superficie. Sin embargo, cuando la presión parcial de CO₂ es de 0.10 no

se observa esta pérdida de masa, en su lugar, ocurre el incremento en masa después de un minuto. Este fenómeno se atribuye a que, una vez que el CO es adsorbido en la superficie del material y reacciona con los O^{2-} superficiales de la estructura cristalina para producir CO_2 ; el equilibrio de adsorción – desorción del CO_2 se desplaza en dirección de la adsorción de éste, por la presión parcial de CO_2 . Por lo tanto, incrementar la presión parcial de CO_2 disminuye la desorción de esta especie, ocasionando que el material no presenta una pérdida de masa apreciable. En cambio, el porcentaje en masa incrementa debido a la adsorción física y química del CO_2 como carbonato de litio.

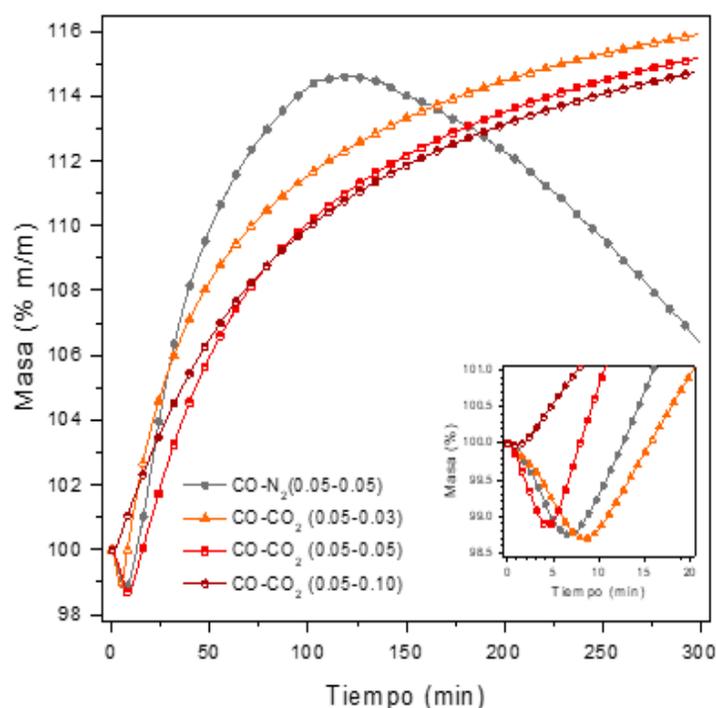


Figura V.21. Análisis termogravimétricos isotérmicos a 700 °C del Li_2MnO_3 variando la presión parcial inicial de CO_2 (0, 0.03, 0.05 y 0.10) con $P_{CO}=0.05$. Recuadro interior: Ampliación de la pérdida de masa durante los primeros 20 minutos.

A 700 °C, cuando sólo se adiciona CO (al 5% en N_2), la captura máxima de CO en el Li_2MnO_3 (16.0 %m/m) se presenta a los 110 minutos de empezado el experimento; posteriormente la ausencia de CO_2 en el flujo de entrada ocasiona la descomposición del Li_2CO_3 , provocando la desorción de CO_2 , lo que se aprecia mediante la disminución del porcentaje de masa. En el mismo intervalo de tiempo (110 minutos) se observa que la adición de CO_2 a presión parcial de 0.03, 0.05 y 0.10 disminuye la captura de CO a

13.4, 12.5 y 10.5 %m/m*, respectivamente. En cambio, después de 5 horas, la adición de CO₂ provoca que, el equilibrio de descomposición de carbonato de litio se desplaza en dirección de la formación del sólido (Li₂CO₃). Por lo que, el material continúa capturando CO y/o CO₂ durante 5 horas, alcanzando capturas de 17.2, 16.7 y 14.7 %m/m† para las presiones parciales de CO₂ de 0.03, 0.05 y 0.10, respectivamente.

Estos resultados, son evidencia de que a pesar de que el equilibrio de adsorción – desorción se desplace a mayor temperatura, la captura es menor con el incremento de la presión parcial por la competencia entre el CO₂ y el CO por los sitios activos necesarios para la activación continua de la superficie del material para llevar a cabo el proceso de oxidación – captura de CO. Asimismo, al ser la captura de CO y/o CO₂ más cercana entre las diferentes presiones parciales de dióxido de carbono, el proceso puede ser menos dependiente de la temperatura como se detalla en el apartado “V.6 Estudio cinético del proceso de oxidación – captura de CO”.

La temperatura de 800 °C se seleccionó por presentar una captura estable en un amplio intervalo de tiempo cuando la presión parcial de CO₂ es igual a la presión parcial de CO de 0.05. Con el objetivo de comparar el efecto de la presión parcial del dióxido de carbono, se realizaron los análisis isotérmicos, a 800 °C, a una P_{CO} de 0.05 sin adicionar CO₂ y con una P_{CO₂} de 0.03 y 0.10; se agrega el análisis a P_{CO₂} = P_{CO} = 0.05, con fines comparativos (figura V.22). El comportamiento observado, durante los primeros tres minutos del análisis, es una pérdida de masa de entre 0.1 y 0.7 %m/m que no muestra relación con el incremento de la presión parcial; salvo por la isoterma con P_{CO₂} = 0.10, que es consistente con lo observado a 700 °C. La disminución en el porcentaje de pérdida de masa, asociado a la activación de la superficie (regularmente de 1.5 %m/m), se debe al incremento de la temperatura que favorece la difusión de los iones Li⁺ y O²⁻ hacia la superficie del material. Esto favorece la formación de Li₂CO₃, por lo que la desorción de CO₂ disminuye y la pérdida de masa por la pérdida de O²⁻ que reaccionan con CO es menor.

* Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isotermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociada a la activación de la superficie [figura IV.23 (c)].

† Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isotermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociada a la activación de la superficie [figura IV.23 (c)].

En una atmósfera de CO y N₂ se observa ganancia de masa durante los primeros 40 minutos con un máximo de captura de 12.3 %m/m*, posterior a la cual, se observa pérdida de masa debido a un proceso de desorción. Este fenómeno se debe a que térmicamente se encuentra activada la oxidación de CO a CO₂ en superficie, dado que la temperatura también activa la difusión de las especies iónicas en el material es que ocurre la captura volumétrica del CO₂ formado, como carbonato de litio. Sin embargo, el Li₂CO₃ se descompone en Li₂O y CO₂ por encima de 720 °C. Esto ocasiona que existan equilibrios simultáneos entre la oxidación – captura de CO y la descomposición de Li₂CO₃.

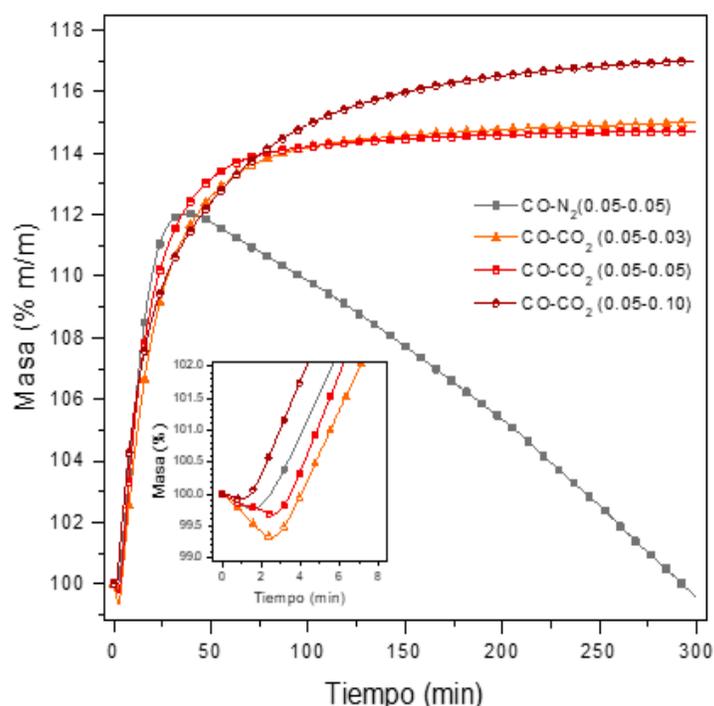


Figura V.22. Análisis termogravimétricos isotérmicos a 800 °C del Li₂MnO₃ variando la presión parcial inicial de CO₂ (0, 0.03, 0.05 y 0.10) con P_{CO}=0.05. Recuadro interior: Ampliación de la pérdida de masa durante los primeros 8 minutos.

El proceso de oxidación – captura de CO depende de la formación de vacancias aniónicas y de la difusión de O²⁻ a la superficie y debido a que esto produce una capa de carbonatos sobre la superficie, la captura volumétrica es más lenta con el paso del tiempo. Por lo que, a tiempos prolongados la desorción de CO₂ es el proceso predominante. Si bien,

* Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isotermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociada a la activación de la superficie [figura IV.23 (d)].

esto ocasiona que la superficie se encuentre nuevamente disponible, la cantidad de oxígeno en el material es insuficiente para continuar oxidando CO a CO₂, para ser quimisorbido como carbonato de litio. Es importante aclarar, que al cabo de 5 horas (a 800 °C en CO diluido al 5% en N₂) el porcentaje en masa regresa a su punto inicial (100 %m/m), que no significa que todo el Li₂CO₃ se haya descompuesto, pues se debe de considerar que hay pérdida de masa por la oxidación de CO a CO₂ como consecuencia de la reacción con los iones O²⁻ superficiales del material. Sin embargo, de prolongar el tiempo de reacción, se espera la descomposición total del Li₂CO₃.

Al analizar las isothermas obtenidas para P_{CO₂} = 0.03 y 0.05 se observa el mismo comportamiento en todo el intervalo de tiempo, con una captura estable de 15.8 y 15.1 %m/m*, respectivamente, a partir de los 100 minutos; lo que implica que el material se encuentra en equilibrio con los procesos de oxidación – captura de CO y de adsorción – desorción de CO₂. En cambio, cuando se incrementa la presión parcial de CO₂ a 0.10, el proceso de captura ocurre en todo el intervalo de tiempo hasta 17.1 %m/m†, un incremento en masa mayor con respecto a menores presiones parciales de dióxido de carbono. Esto se debe a que el incremento de la presión parcial de CO₂ desplaza el equilibrio de descomposición de carbonato de litio en dirección de la formación de éste. Por lo que, al ocurrir el proceso de oxidación – captura de CO, el CO₂ formado o el CO₂ del medio son quimisorbidos; lo que produce un incremento en masa progresivo. Permitiendo que la captura de CO sea desplazada a mayor temperatura por efecto de la presión parcial de CO₂.

En la figura V.23 se muestran las isothermas normalizadas en función del mínimo de masa presentado para cada isoterma. Esta normalización se realizó con el objetivo de cuantificar adecuadamente el porcentaje de captura del material en las diferentes condiciones de temperatura y presión parcial de dióxido de carbono, con una presión parcial constante de

* Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isothermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociada a la activación de la superficie [figura V.23 (d)].

† Estos porcentajes se calcularon, a través de la normalización de las isothermas, considerando el porcentaje mínimo en masa, asociada a la activación de la superficie [figura V.23 (d)].

monóxido de carbono de 0.05, balanceadas en nitrógeno. Los porcentajes de captura reportados para las respectivas isotermas son los identificados a través de estas gráficas.

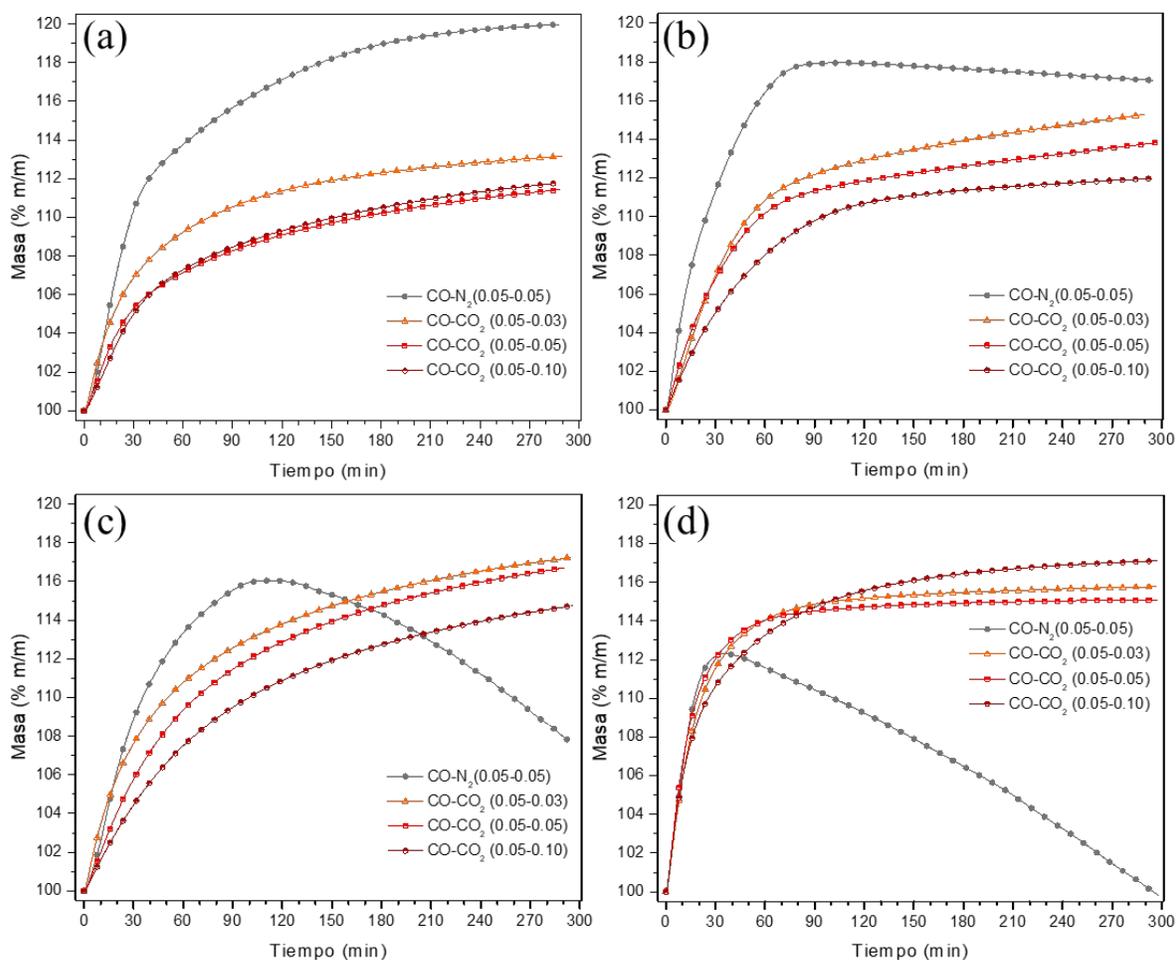


Figura V.23. Análisis termogravimétricos isotérmicos normalizados del Li_2MnO_3 variando la presión parcial inicial de CO_2 (0, 0.03, 0.05 y 0.10) con $P_{\text{CO}}=0.05$, balanceados en N_2 , a: (a) 650 °C, (b) 675 °C, (c) 700 °C y (d) 800 °C.

Al comparar el comportamiento de las isotermas para cada condición de presión parcial inicial de CO_2 , se observa que en un flujo de CO/N_2 la captura es mayor a 650 °C con respecto a 675 °C en donde se observa una captura estable y en equilibrio entre la oxidación – captura de CO y la sorción – desorción de CO y CO_2 . Por encima de esta temperatura si bien ocurre la captura de CO , ésta es menor y a tiempos prolongados se favorece la desorción de CO_2 por la descomposición del Li_2CO_3 . En los casos que se adiciona CO_2 , se observa que con el incremento de la temperatura la captura incrementa, lo que

implica que la presión parcial de CO_2 desplaza a mayores temperaturas el proceso de oxidación – captura de CO al desplazar la descomposición de Li_2CO_3 a mayores temperaturas. Es importante mencionar que para todos los casos la captura de CO y/o CO_2 , ésta es mayor en la isoterma realizada a la temperatura previa de la que presenta una captura estable como consecuencia de que el sistema se encuentre en equilibrio. En el caso del estudio realizado con una $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ y $P_{\text{CO}} = 0.05$ la captura continúa aumentando con el incremento de la temperatura y no se prosiguió a estudiar este efecto a temperaturas superiores, pues queda evidenciado que el incremento de la presión parcial de CO_2 disminuye la captura de CO a bajas temperaturas, al competir por los sitios activos necesarios para la activación continua de la superficie. Sin embargo, el incremento de la presión parcial de CO_2 favorece el proceso de captura de CO a mayor temperatura al desplazar el equilibrio de descomposición de Li_2CO_3 hacia la formación de éste, a mayores temperaturas.

En la tabla V.3 se compara la captura máxima de CO y/o CO_2 en función de la temperatura para las diferentes composiciones del flujo de alimentación. Los resultados obtenidos muestran que, cuando no se administra CO_2 , la captura máxima de CO es mayor a $650\text{ }^\circ\text{C}$ que a temperaturas superiores. Esto se debe a que a temperaturas superiores el sistema se encuentra en equilibrio entre la oxidación – captura de CO y la desorción de CO_2 por la descomposición de Li_2CO_3 . Al adicionar una presión parcial de CO_2 de 0.03 y 0.05 la captura incrementa con aumento de la temperatura siendo mayor a $700\text{ }^\circ\text{C}$, con respecto a la observada a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Este fenómeno igual se atribuye a que, a temperaturas menores de $800\text{ }^\circ\text{C}$, el equilibrio entre la oxidación – captura de CO y la desorción de CO_2 se encuentra favorecido en dirección de la captura. Sin embargo, la captura presentada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ con $P_{\text{CO}_2} = 0.03$ y 0.05 son 17.2 y 16.7 %m/m, respectivamente; las cuales, son 13.7 y 17.4 % menores, con respecto a la captura observada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ (20.0 %m/m) para un flujo de CO/N_2 .

Tabla V.3. Captura de CO y/o CO₂ máxima a diferentes temperaturas en diferentes presiones parciales de CO₂ para el Li₂MnO₃ en una presión parcial de CO de 0.05.

Presión parcial de CO ₂	Captura de CO y/o CO ₂ (% m _{CO} /m _{Material}) a:			
	650 °C	675 °C	700 °C	800 °C
	0	20.0	17.9	16.1
0.03	13.1	15.3	17.2	15.8
0.05	11.4	13.8	16.7	15.1
0.10	11.7	12.0	14.7	17.1

Cuando la presión parcial de CO₂ es de 0.1, el doble de la presión parcial de CO, la captura de CO incrementa con el aumento de la temperatura hasta 17.1 %m/m a 800 °C. Este valor de captura es cercano al valor de la captura obtenido a 650 °C para un flujo de CO/N₂. Lo que implica que, la adición de CO₂ favorece el proceso de oxidación – captura de CO a mayor temperatura; mientras que a baja temperatura disminuye su eficiencia, pues el CO y el CO₂ se encuentran en competencia por los sitios activos en superficie. Recordando que estos sitios activos son necesarios para llevar a cabo la activación de la superficie por la reacción entre el material y el CO, produciendo CO₂ y reduciendo los iones Mn⁴⁺ del Li₂MnO₃ a Mn³⁺ y Mn²⁺, dando lugar a la formación de LiMnO₂ y MnO, respectivamente.

Con base en estos resultados, se identifica que adicionar CO₂ al flujo de gas reactivo (CO) disminuye la captura de esta especie y el proceso es desplazado a mayor temperatura estabilizado por la modificación del equilibrio de desorción de CO₂. Además, la presión necesaria de CO₂ debe ser lo suficientemente alta (al menos el doble de la presión parcial de CO) para afectar favorablemente la captura de CO y/o CO₂ a mayores temperaturas y presentar rendimientos similares a los de un flujo de CO y N₂.

Cabe destacar que, dado el alcance de los experimentos realizados, en procesos donde se adiciona CO₂ no es posible determinar si se captura el dióxido de carbono producto de la oxidación de CO o si se captura el CO₂ que se suministra al flujo del gas reactivo. Sin embargo, sí se demuestra que el CO es oxidado a CO₂, y esta reacción es fundamental para

llevar a cabo la captura de CO₂ (producto de la oxidación de CO o presente en el flujo de alimentación), por lo que la cantidad de CO en el flujo de salida debe de ser menor al flujo de entrada.

V.6. Estudio cinético del proceso de oxidación – captura de CO

En la literatura se encuentra reportado el estudio cinético del proceso de captura de CO₂ para diferentes materiales cerámicos, tales son los casos de NaCoO₂, Li₆CoO₄, Li₂CuO₂, Li₄SiO₄, Li₅FeO₄ y Li₂O. Todos estos estudios se realizaron a partir de las isothermas de captura obtenidas, y utilizando diferentes modelos cinéticos de orden cero, de primer orden, de segundo orden o bien modelos de difusión en materiales sólidos. ^{81,82,85,86,100,105}

Los coeficientes de rapidez aparente de reacción (k_{ap}) para el proceso global de oxidación – captura de CO corresponden al ajuste lineal de una modificación del modelo llamado “Jander–Zhang modificado” como se describe más adelante. Estos valores se calcularon a partir de las isothermas normalizadas generadas de los diferentes experimentos termogravimétricos a una presión parcial de CO constante de 0.05 y a presiones parciales de CO₂ de cero, 0.03, 0.05 y 0.10 (figuras V.7, V.16 y V.23). Las isothermas obtenidos presentan una tendencia similar a la esperada por el modelo cinético propuesto por Qi Zhang *et al.* (2017)⁸¹, conocido como modelo de difusión de Jander–Zhang modificado (ecuación V.11). En el cual, el coeficiente alfa (α) se relaciona con el porcentaje de formación de Li₂CO₃, a través de la ganancia de masa por la captura de CO₂ y el máximo de captura de CO₂ esperado (ecuación V.12).

$$(1 - (1 - Z\alpha)^{1/3})^3 = k[p_{CO_2}]^n t \quad \text{Ecuación V.11}$$

$$\alpha = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot \frac{M_{Li_2MnO_3}}{M_{CO_2}} \quad \text{Ecuación V.12}$$

Donde, α es la conversión del Li₂MnO₃ en función del tiempo (t), Z representa la proporción de Li₂CO₃ en los productos, k es el coeficiente de rapidez de reacción a una temperatura determinada, p_{CO_2} es la presión parcial de CO₂, n es el parámetro cinético relacionado con el equilibrio de solubilidad del CO₂ en el material, W_t es la masa en función

del tiempo, W_0 es la masa inicial, $M_{Li_2MnO_3}$ es la masa molar del manganito de dos litios o de dilio y M_{CO_2} es la masa molar del dióxido de carbono.

En este trabajo se modificó el modelo propuesto por Qi Zhang *et al.* (2017), debido a que el coeficiente alfa (α) está diseñado para la quimisorción de CO_2 , bajo la consideración de que todo el incremento de masa se asocia con la adsorción de esta especie. Sin embargo, en el caso del proceso de oxidación – captura de CO, el incremento en masa sólo se encuentra asociado con la captura de CO. Por lo que, se establece el coeficiente alfa (α_1) en función de la captura máxima de CO que pueda presentar el material, esto al sustituir la masa molar del CO_2 por la del CO (ecuación V.13).

$$\alpha_1 = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot \frac{M_{Li_2MnO_3}}{M_{CO}} \quad \text{Ecuación V.13}$$

El modelo de Jander – Zhang modificado considera el efecto de la presión parcial de CO_2 , en el fenómeno de adsorción de esta especie. Por ello, es preciso realizar la misma consideración cuando la especie que se adsorbe es CO (ecuación V.14). Sin embargo, debido a que la presión parcial de CO es constante y el coeficiente “ n ”, también; este término se introduce dentro del valor del coeficiente de rapidez de reacción, dando lugar a un coeficiente de rapidez aparente de reacción (ecuación V.15).

$$(1 - (1 - Z\alpha_1)^{1/3})^3 = k[p_{CO}]^n t \quad \text{Ecuación V.14}$$

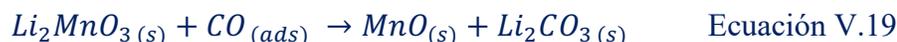
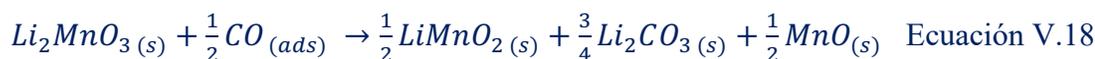
$$k_{ap} = k[p_{CO}]^n \quad \text{Ecuación V.15}$$

Finalmente, la modificación al modelo de Jander – Zhang modificado se expresa en la ecuación V.16; donde, α es la conversión del Li_2MnO_3 en función del tiempo (t), Z representa la proporción de Li_2CO_3 en los productos, k_{ap} es el coeficiente de rapidez aparente de reacción a una temperatura determinada. A partir del ajuste lineal de esta ecuación se calcularon los valores de los coeficientes de rapidez aparente de reacción (k_{ap}) para el proceso de oxidación – captura de CO.

$$(1 - (1 - Z\alpha_1)^{1/3})^3 = k_{ap} t \quad \text{Ecuación V.16}$$

El parámetro Z se relaciona con el porcentaje en mol de Li_2CO_3 con respecto a los productos esperados para cada temperatura. Este parámetro se calcula a través de los coeficientes estequiométricos de las reacciones químicas propuestas a partir de los productos observados por difracción de rayos X (ecuación V.17); donde $n_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ es el coeficiente estequiométrico para el carbonato de litio y n_T es la suma total de todos los coeficientes estequiométricos de los productos. En el caso del proceso de oxidación – captura de CO para el Li_2MnO_3 , en el intervalo de temperatura del estudio, se presentan dos valores para este parámetro $Z=0.42$ y 0.5 , de acuerdo con las ecuaciones V.18 y V.19.

$$Z = \frac{n_{\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ formados}}}{n_{T \text{ formados}}} \quad \text{Ecuación V.17}$$



Es importante mencionar que, los datos obtenidos en las isotermas de 575, 600 y 625 °C tratadas con CO, diluido al 5% en N_2 , se segmentaron al intervalo de tiempo en el cual se observa un segundo proceso de ganancia de masa atribuido al proceso de difusión de Li_2CO_3 . Asimismo, se excluye la isoterma a 550 °C por no observarse este segundo proceso. Debido a que el modelo propuesto es basado en la descomposición del material inicial (Li_2MnO_3) por la formación Li_2CO_3 que provoca la ganancia de masa, al observarse una pérdida de masa en la isoterma de 700 °C, los datos de ésta se segmentaron hasta el valor de la masa máxima. En cuanto a las isotermas realizadas con la adición de CO_2 , los datos obtenidos no fueron segmentados, debido a que el comportamiento de la isoterma corresponde al modelo implementado en todo el intervalo de tiempo.

En la tabla V.4 se presentan los coeficientes de rapidez de reacción aparente para el proceso global de oxidación – captura de CO, a las diferentes condiciones de presión parcial de CO_2 en función de la temperatura. La tendencia de los valores calculados para los coeficientes de velocidad es aumentar con el incremento de la temperatura; esto implica que a mayor temperatura el proceso de oxidación – captura de CO ocurre cinéticamente más rápido. Particularmente, a 700 °C sin una presión parcial de CO_2 inicial, el coeficiente de

rapidez aparente de reacción disminuye con respecto al calculado a 675 °C. Esto se atribuye a que, en esta temperatura se presenta la descomposición del carbonato de litio (fenómeno observado en la isoterma como una pérdida de masa posterior a la captura). Al involucrarse la descomposición de esta especie química la ganancia en masa es menor con respecto a temperaturas inferiores en donde no se presenta este fenómeno. Como consecuencia de que, el cálculo de k_{ap} es función de la masa ganada en el proceso, cuando se presenta la descomposición del Li_2CO_3 el coeficiente de rapidez global de reacción disminuye, aparentemente.

Tabla V.4. Coeficientes de rapidez aparente en función de la temperatura para el proceso de oxidación captura en diferentes presiones parciales de CO_2 para el Li_2MnO_3 en una presión parcial de CO de 0.05.

Temperatura (°C)	Coeficientes de rapidez para $P_{\text{CO}} = 0.05$ (s^{-1})	Coeficientes de rapidez para $P_{\text{CO}} = 0.05$ y:		
		$P_{\text{CO}_2} = 0.03$ (s^{-1})	$P_{\text{CO}_2} = 0.05$ (s^{-1})	$P_{\text{CO}_2} = 0.10$ (s^{-1})
550			1.0191×10^{-9}	
575	4.2207×10^{-9}		1.9446×10^{-9}	
600	9.4462×10^{-9}		4.7997×10^{-9}	
625	5.3968×10^{-8}		1.7192×10^{-8}	
650	3.4532×10^{-7}	3.9879×10^{-8}	2.2846×10^{-8}	2.5095×10^{-8}
675	6.9121×10^{-7}	6.2147×10^{-8}	4.4368×10^{-8}	3.4633×10^{-8}
700	3.8260×10^{-7}	1.5878×10^{-7}	1.3755×10^{-7}	8.5066×10^{-8}
750			2.0512×10^{-7}	
800		3.7011×10^{-7}	3.3218×10^{-7}	2.6366×10^{-7}

Al comparar los coeficientes de rapidez aparente de reacción (k_{ap}) calculados, se observa que para todos los casos el proceso es cinéticamente más rápido cuanto menor sea la presión parcial de CO_2 en el medio de reacción. Esto puede deberse a la saturación u obstrucción de los sitios activos de la superficie necesarios para la activación de ésta (debida a la reacción entre la superficie del Li_2MnO_3 y el CO para generar CO_2).

Posteriormente, a partir de los valores de k_{ap} calculados, se realizó el ajuste lineal con la ecuación de Eyring (ecuación V.20 y V.21) para calcular la entalpía de reacción para el proceso de oxidación – captura de CO en las condiciones antes descritas; en donde, k es el coeficiente de rapidez aparente de reacción, T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzman, R es la constante de gas ideal, h es la constante de Planck, ΔH^\ddagger es el cambio en la entalpía de activación y ΔS^\ddagger es el cambio de la entropía de activación.

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-(\Delta H^\ddagger/RT)} \cdot e^{(\Delta S^\ddagger/R)} \quad \text{Ecuación V.20}$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln \left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Ecuación V.21}$$

En la figura V.24 se presentan las gráficas del logaritmo natural del cociente de los coeficientes de rapidez y la temperatura, en función del inverso de la temperatura. La regresión lineal generada corresponde con la ecuación V.21 y permite calcular los valores del cambio en la entalpía de activación (ΔH^\ddagger), del cambio en la entropía de activación (ΔS^\ddagger) y el coeficiente de correlación de la regresión lineal (R^2). A partir de la pendiente de la ecuación de la recta se calcula ΔH^\ddagger y de la ordenada al origen ΔS^\ddagger . Cabe destacar que, si bien la ordenada al origen se puede calcular gráficamente por extrapolación al origen; el cálculo aritmético de ésta, depende exclusivamente de los valores del coeficiente de rapidez de reacción y de la temperatura; por lo que, los parámetros de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger solamente son válidos en el intervalo de temperatura en el que se calcularon los coeficientes de rapidez de reacción.^{168,169} Como mencionan D. Sarkar *et al.* (1993)¹⁶⁸ y Gábor Lente *et al.* (2005)¹⁶⁹ el cálculo de ΔS^\ddagger a partir de la ordenada al origen es confiable y válido para el intervalo de temperatura en el que se determinan los coeficientes de rapidez de reacción, o bien, a través de la linealización descrita en la ecuación V.22, en donde la pendiente está relacionada con el cambio en la entropía de activación y la ordenada al origen con el cambio en la entalpía de activación.

$$T \cdot \ln \frac{k}{T} = T \cdot \left(\ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad \text{Ecuación V.22}$$

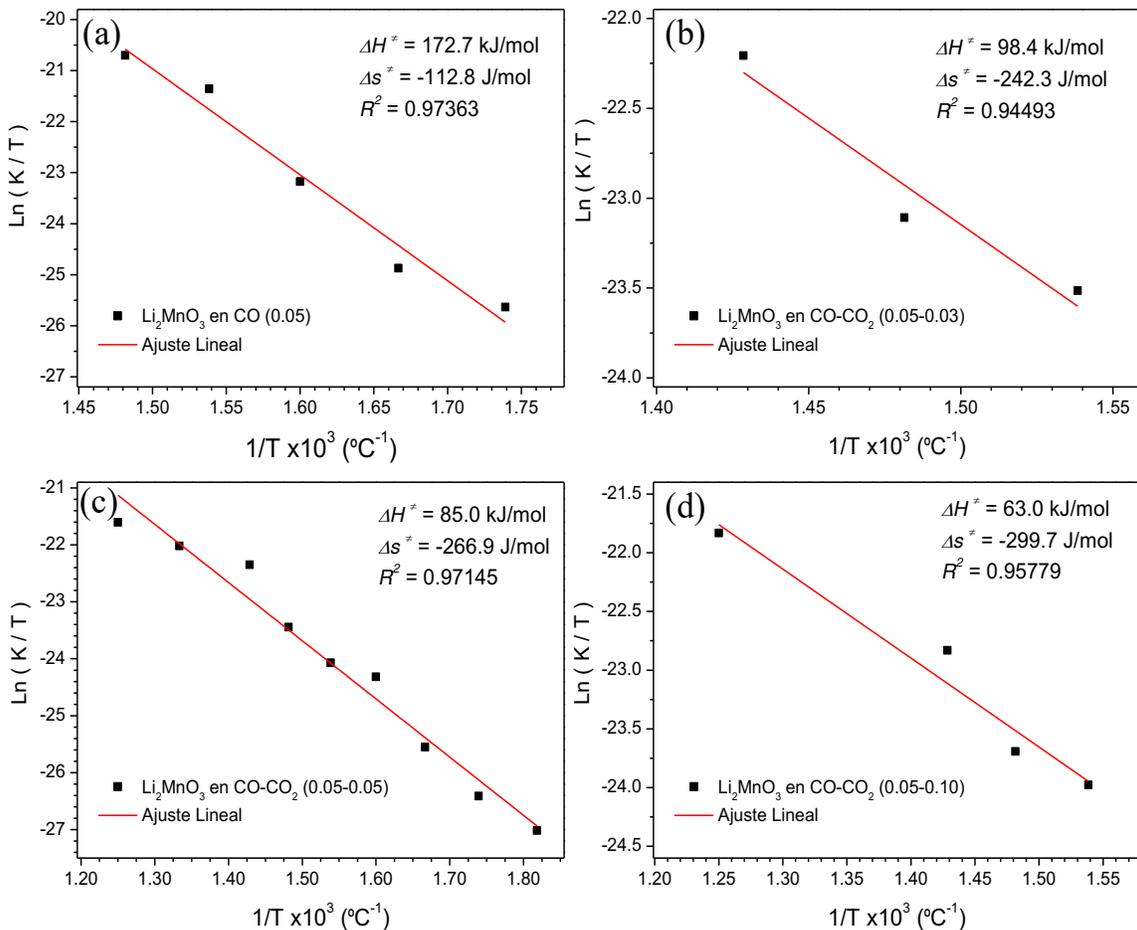


Figura V.24. Linealización de la ecuación de Eyring para el cálculo de ΔH^{\ddagger} y ΔS^{\ddagger} por regresión lineal, para el Li_2MnO_3 en diferentes condiciones de presión parcial inicial de CO_2 [a) 0, b) 0.03, c) 0.05 y d) 0.10] con $P_{\text{CO}}=0.05$.

En la tabla V.5 se reportan los valores de ΔH^{\ddagger} y ΔS^{\ddagger} calculados. Al comparar los valores del cambio en la entalpía de activación se encuentra que, el proceso es menos dependiente de la temperatura (valores menores de ΔH^{\ddagger}) con el aumento de la presión parcial de CO_2 . Asimismo, el ΔS^{\ddagger} del proceso disminuye con el aumento de la presión parcial de CO_2 , que se refiere a la disminución de microestados probables entre los reactivos y el complejo activado*, lo que se puede asociar a una disminución en la molecularidad entre reactivos y el estado de transición.^{168,169}

* El complejo activado se refiere al intermediario necesario para la formación de reactivos (Li_2CO_3 y MnO) a partir de los reactivos (Li_2MnO_3 y CO), también se conoce como estado de transición.

Tabla V.5. Valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger para el proceso de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 a diferentes presiones parciales de CO_2 con presión parcial de CO de 0.05.

Parámetro termodinámico	Condiciones			
	$P_{\text{CO}} = 0.05$	$P_{\text{CO}} = 0.05$ $P_{\text{CO}_2} = 0.03$	$P_{\text{CO}} = 0.05$ $P_{\text{CO}_2} = 0.05$	$P_{\text{CO}} = 0.05$ $P_{\text{CO}_2} = 0.10$
ΔH^\ddagger (kJ/mol)	172.7 ± 0.4	98.4 ± 0.4	85.0 ± 0.4	63.0 ± 0.3
ΔS^\ddagger (J/mol)	-112.8 ± 14.8	-242.3 ± 17.1	-266.9 ± 8.4	-299.7 ± 10.5

A partir de los valores calculados del cambio en la entalpía y la entropía de activación se puede calcular el cambio en la energía libre de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger) en función de la temperatura (ecuación V.23).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Ecuación V.23}$$

En la tabla V.6 se muestran los valores de ΔG^\ddagger calculados a 550, 575, 600, 625, 650, 675 y 700 °C para el proceso de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 a diferentes condiciones de presión parcial de CO_2 . Los cálculos realizados muestran que el ΔG^\ddagger incrementa con la temperatura, lo cual se debe a que la formación del complejo activado es un fenómeno endotérmico (valores positivos de ΔH^\ddagger) desfavorecido por la entropía (valores negativos de ΔS^\ddagger). Este potencial termodinámico se puede relacionar con la energía de activación (E_a), descrita por Arrhenius, a través de la ecuación V.24.¹⁷⁰

$$E_a = (1 - \Delta n)RT + RT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \right] \quad \text{Ecuación V.24}$$

Al derivar parcialmente la ecuación V.23 con respecto a la temperatura, considerando que ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son constantes, y sustituyendo en la ecuación V.24 se obtiene la ecuación V.25

$$E_a = (1 - \Delta n)RT + \Delta H^\ddagger \quad \text{Ecuación V.25}$$

En las expresiones anteriores Δn toma el valor de -1, esto de suponer que el estado de transición es una especie sólida, en donde el CO o el CO_2 en fase gas reaccionaron con el material sólido Li_2MnO_3 (ecuación V.26); siendo así que, la diferencia en mol de las especies

en fase gas involucradas sea de -1. Por lo cual, se deduce que al aumentar la temperatura se requiere de mayor energía de activación para llevar a cabo la formación del complejo activado.



Tabla V.6. ΔG^\ddagger en función de la temperatura para la oxidación – captura de CO a diferentes presiones parciales de CO₂ para el Li₂MnO₃ a una presión parcial de CO de 0.05.

Temperatura (°C)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)			
	$P_{CO} = 0.05$	$P_{CO} = 0.05$ $P_{CO_2} = 0.03$	$P_{CO} = 0.05$ $P_{CO_2} = 0.05$	$P_{CO} = 0.05$ $P_{CO_2} = 0.10$
550	265.6 ± 12.2	297.9 ± 14.1	304.7 ± 6.9	309.7 ± 8.7
575	268.4 ± 12.6	304.0 ± 14.5	311.4 ± 7.1	317.2 ± 8.9
600	271.2 ± 12.9	310.0 ± 15.0	318.1 ± 7.3	324.7 ± 9.2
625	274.0 ± 13.3	316.1 ± 15.4	324.8 ± 7.6	332.2 ± 9.5
650	276.8 ± 13.7	322.1 ± 15.8	331.4 ± 7.8	339.7 ± 9.7
675	279.7 ± 14.0	328.2 ± 16.2	338.1 ± 8.0	347.2 ± 10.0
700	282.5 ± 14.4	334.3 ± 16.7	344.8 ± 8.2	354.7 ± 10.2

Al evaluar el efecto de la presión parcial de CO₂ en el ΔG^\ddagger (ver tabla V.6) se observa que, en el intervalo de 550 a 700 °C, el incremento de la presión parcial de CO₂ aumenta el valor del ΔG^\ddagger . Sin embargo, la energía de activación disminuye, como una consecuencia de que el valor de ΔH^\ddagger decrece con el incremento de la presión parcial de CO₂ (ver tabla V.5 y ecuación V.25). El incremento de los valores ΔG^\ddagger con el aumento de la temperatura y de la presión parcial de CO₂, a pesar de la disminución en el valor de ΔH^\ddagger (que sugiere una menor dependencia de la temperatura), indica que el proceso de oxidación – captura de CO es fuertemente dependiente de la entropía de activación (valores más negativos de ΔS^\ddagger). Por lo que, incrementar la presión parcial de CO₂ (especie reactiva a la superficie del material cerámico) provoca una disminución en la entropía del estado de transición. Esto se puede deber a que, en una atmosfera de CO esta especie reacciona con la superficie del material para producir CO₂; el cual puede ser desorbido de la superficie o reaccionar con la misma

para producir Li_2CO_3 . Durante este proceso se forman vacancias aniónicas que desestabilizan la estructura del cerámico y permiten la difusión de Li^{1+} y O^{2-} , incrementando la entropía del sistema (mayor número de microestados o mayor desorden). En cambio, cuando se adiciona CO_2 al medio de reacción, éste puede modificar el equilibrio de adsorción – desorción del CO_2 producido (por la reacción entre el CO y la superficie del Li_2MnO_3) hacia la adsorción de este gas para ser quimisorbido como carbonato de litio. Sin embargo, de forma alternativa, una vez que la superficie reaccionó por primera vez con el CO, el CO_2 se encuentra en competencia con el CO por los sitios activos, provocando que la superficie no reaccione continuamente con el CO. En cualquiera de las dos situaciones, se disminuye la formación de vacancias aniónicas, lo que provoca que la estructura no se desestabilice igual que en una atmosfera de CO. Consecuentemente, hay una disminución en la difusión de los iones Li^{1+} y O^{2-} , disminuyendo la entropía del sistema (menor número de microestados o menor desorden).

Además, el ΔG^\ddagger se encuentra estrechamente relacionado con la constante de equilibrio entre los reactivos y el estado de transición (K_c^\ddagger). De tal forma que, si el valor de ΔG^\ddagger incrementa con el aumento de la presión parcial de CO_2 , el valor de la constante de equilibrio de formación disminuye (ecuación V.27). Esto implica que la cantidad del producto final disminuye. Hay que notar que el valor de ΔG^\ddagger crece linealmente con el aumento de la temperatura y el valor de K_c^\ddagger incrementa exponencialmente. Por lo que, al elevar la temperatura se favorece la formación del complejo activado. Esto es congruente con los datos obtenidos de los análisis isotérmicos, en los que se observa que al adicionar CO_2 al medio de reacción se requieren de temperaturas más elevadas para obtener porcentajes de captura similares a los obtenidos en un flujo de CO diluido al 5% en nitrógeno.

$$K_c^\ddagger = RT e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad \text{Ecuación V.27}$$

Con base en los resultados obtenidos se deduce que el proceso global de oxidación – captura de CO es cinéticamente más lento con el incremento de la presión parcial de CO_2 . Si bien el mecanismo de oxidación – captura de CO, involucra varias etapas como: la adsorción de CO, la oxidación de esta especie a CO_2 , la desorción de CO_2 y/o su captura como Li_2CO_3 ; el modelo cinético utilizado se limita a calcular el coeficiente de rapidez

aparente de reacción a través de la ganancia de masa. Por lo que, se atribuye el valor de k_{ap} al proceso global de oxidación – captura de CO. Es importante mencionar que se espera que la etapa más lenta del proceso sea la captura de CO₂ como carbonato de litio, ya que ésta se encuentra limitada por la difusión de Li¹⁺ y O²⁻.

Además, el incremento en la presión parcial de CO₂ desplaza el proceso a mayor temperatura, a la vez que incrementa la energía de activación necesaria, lo que disminuye la eficiencia global del proceso. Es así como se identifica que la presencia de CO₂ es considerada un inhibidor del proceso de oxidación – captura de CO, entre 575 y 700 °C, al competir por los sitios de fisorción (primera etapa esencial de la quimisorción) necesarios para la activación de la superficie y la subsecuente quimisorción. Esto se debe a que el CO en una primera etapa se debe adsorber físicamente en la superficie del material; mientras ocurre la fisorción, y dependiendo de las propiedades de la superficie, se da lugar a la quimisorción de CO. Si bien el proceso de adsorción física no necesariamente es distinguible durante la quimisorción, diferentes autores indican que es una etapa necesaria para la adsorción química.^{109,111,171-173} Si el CO₂ se adsorbe en la superficie, el CO no se puede adsorber químicamente sobre la superficie. Por lo tanto, el gas de CO no reacciona con la superficie para formar las vacancias aniónicas y la reducción del Mn⁴⁺ a Mn³⁺ y Mn²⁺, que en conjunto permiten la difusión de los iones Li¹⁺ y O²⁻, ocasionando que la captura de CO y/o CO₂ disminuya drásticamente.

V.7. Ciclabilidad del Li₂MnO₃ en la oxidación – captura de CO

Una de las propiedades que caracteriza a los cerámicos alcalinos como materiales captadores de gases a altas temperatura es su capacidad de ser regenerados a través de un tratamiento térmico. El Li₂MnO₃ presenta propiedades interesantes en el proceso de oxidación – captura de CO que involucra la reducción del manganito de dilithio (Li₂MnO₃) hasta óxido de manganeso II (MnO), uno de los precursores utilizado para su síntesis, y carbonato de litio (Li₂CO₃); por lo que, es de interés determinar si el material se regenera por efecto de la temperatura en presencia de oxígeno.

Con el objetivo de determinar la regeneración y ciclabilidad del Li_2MnO_3 , se trató al manganito de dos litios o de dilithio (Li_2MnO_3) con un flujo de CO (al 5 % en N_2) a 675 °C durante 2.5 horas, condiciones en las que se presenta la constante aparente de rapidez de reacción más alta ($6.91 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) y la mejor eficiencia en la captura de CO (74.8 %) a tiempos cortos (90 minutos). Posteriormente, se cambió el flujo a uno de aire sintético (78.3 % de N_2 y 21.7 % de O_2) durante un período de 5 h, para oxidar nuevamente al monóxido de manganeso y realizar la síntesis del Li_2MnO_3 . El proceso completo se define como un ciclo y se realizó el estudio termogravimétrico de la captura de CO en el material durante 10 ciclos.

El análisis por difracción de rayos X de los productos sólidos de un ciclo (figura V.25), permite identificar si el material se regenera bajo estas condiciones. Al cabo de un ciclo se identifica la formación del Li_2MnO_3 (ficha 01-081-1953) y de la fase secundaria de LiMnO_2 (ficha 01-075-8605), además se observa la presencia de Mn_3O_4 (fichas 96-810-3497 y 96-154-1184). Esto indica que el material se regenera bajo estas condiciones; sin embargo, es necesario incrementar el tiempo de calcinación en una atmósfera de aire para dar lugar a la regeneración total.

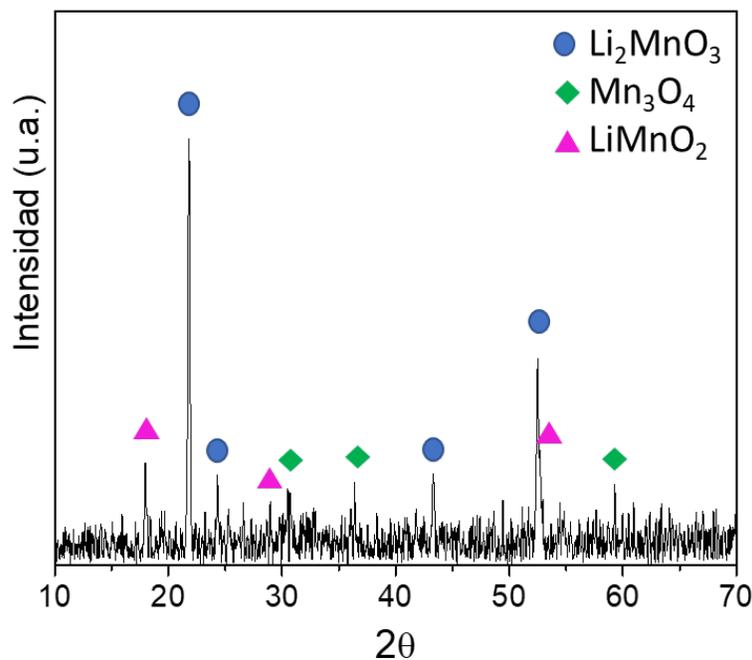


Figura V.25. Patrón de difracción de rayos X del producto del Li_2MnO_3 tratado a 675 °C durante 2.5 h con CO (al 5% en N_2) y; posteriormente, con aire sintético durante 5 h.

El análisis termogravimétrico del proceso de 10 ciclos (figura V.26) muestra que, en las condiciones seleccionadas, la eficiencia del primer ciclo es del 80% y aumenta ligeramente para el segundo ciclo a 82%. Este incremento en la eficiencia se asocia con que la difusión de Li^{1+} y O^{2-} se favorece por la presencia de iones Mn^{3+} en la estructura del Li_2MnO_3 , como consecuencia de una oxidación incompleta evidenciada por la presencia de Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) en el patrón de difracción después de un ciclo.

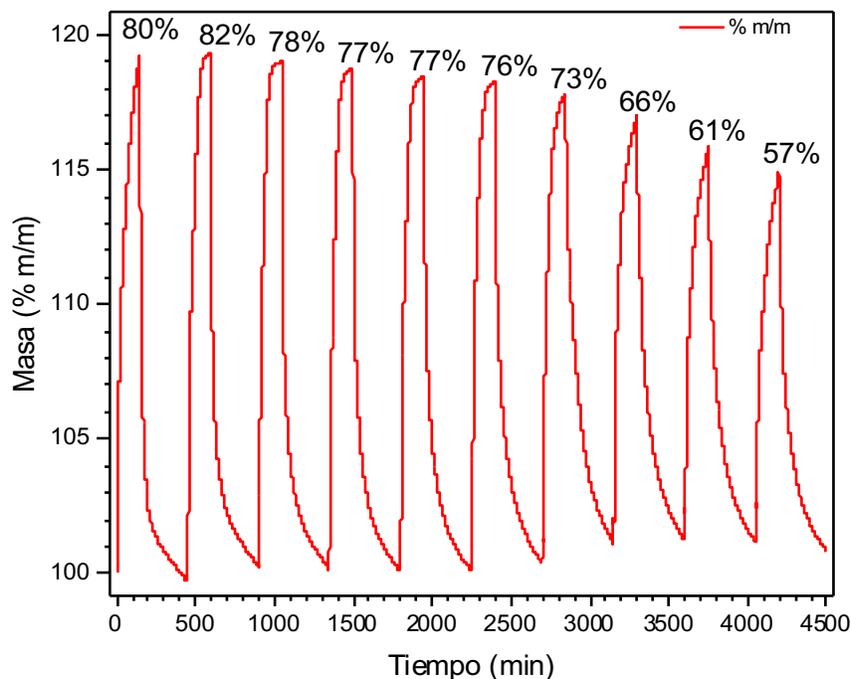


Figura V.26. Análisis termogravimétrico de 10 ciclos de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 , 675 °C. Cada ciclo consta de dos etapas: (1) 2.5 h en CO (al 5% en N_2) y (2) 5 h en aire sintético.

La subsecuente disminución en la eficiencia de ~3%, desde el tercer ciclo hasta el sexto ciclo, se asocia con que el tiempo de calcinación para la regeneración de la fase cristalina no es el suficiente. Esto ocasiona que para los siguientes ciclos de oxidación – captura de CO, la presencia de carbonato de litio disminuya la oxidación del CO, al disminuir el número de sitios activos del Li_2MnO_3 y limitando el proceso a la difusión de Li^{1+} y O^{2-} . Además, se debe de considerar que el tiempo de oxidación no es el suficiente para oxidar completamente los iones Mn^{2+} en el monóxido de manganeso (MnO) a iones Mn^{4+} (Li_2MnO_3), evidenciado por la formación de LiMnO_2 (Mn^{3+}) y Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$). Esta

deficiencia de oxígenos en el material después de varios ciclos debe ser la principal causa de la disminución en la captura de CO. Si disminuye la cantidad de oxígenos disponibles en el material, también disminuye la cantidad de CO₂ que se forma por la reacción entre el CO y los iones O²⁻ superficiales, reduciendo la captura del CO₂ producido en forma de Li₂CO₃.

Posterior al sexto ciclo, la eficiencia disminuye desde el 73 % para el séptimo ciclo y hasta el 57 % para el décimo ciclo. En estos ciclos se observa que durante la etapa de desorción la disminución en masa es mucho menor, lo que se puede deber a que el material no desorbe, en su totalidad, el CO₂ proveniente del Li₂CO₃ (formado durante la etapa de oxidación – captura de CO). Esto ocasiona que el material, Li₂MnO₃, no se regenere en la misma proporción durante estos ciclos con respecto a los primeros, como se observa en el patrón de difracción de rayos X de los productos sólidos después de 10 ciclos, mostrado en la figura V.27. Cabe destacar que no se observa la presencia de Li₂CO₃ por difracción de rayos X, debido a que la cantidad residual de esta especie debe de ser menor al límite de detección de la técnica (que es del 5% en masa).

En la figura V.27 se identificaron las fases cristalinas del Li₂MnO₃, LiMnO₂ y Mn₃O₄, las mismas especies químicas que se identificaron después de un ciclo (figura V.25). Sin embargo, al comparar las intensidades relativas de ambos, se observa que después de 10 ciclos, las señales asociadas al Li₂MnO₃ disminuyen, a la vez que las del LiMnO₂ incrementan. Lo que significa que bajo estas condiciones el material no se regenera completamente al cabo de varios ciclos de trabajo y es necesario incrementar el tiempo de calcinación en aire para la regeneración de la fase cristalina. Esto asociado a que el Li₂CO₃ no se descompone completamente para formar Li₂O que reaccionaría con Mn₃O₄, o con LiMnO₂, y oxígeno para formar Li₂MnO₃.

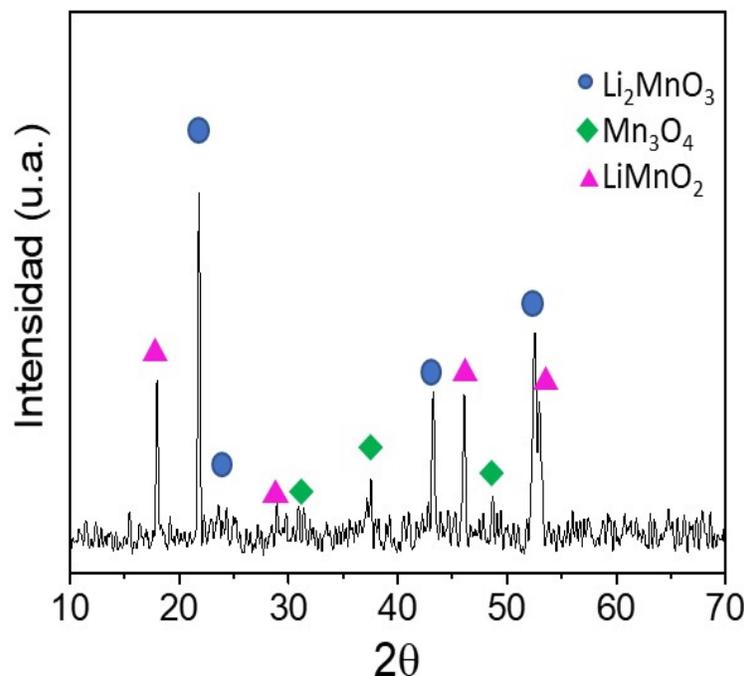


Figura V.27. Patrón de difracción de rayos X del producto de Li_2MnO_3 después de 10 ciclos a $675\text{ }^\circ\text{C}$, de una etapa de 2 h en CO (al 5% en N_2) y; posteriormente, una etapa de 5 h en aire sintético.

El composito formado después de 10 ciclos de oxidación – captura de CO se analizó por microscopia electrónica de barrido, con la que se obtuvieron las imágenes en modo COMPO con una diferencia de potencial de 10 kV, mostradas en la figura V.28. En éstas se observa la formación de partículas pequeñas ($<1\ \mu\text{m}$) en la superficie de partículas más grandes. La diferencia en el contraste obtenida por electrones dispersados muestra que las partículas depositadas presentan una composición diferente, producto de un cambio en la diferencia del número atómico (\bar{Z}), con valores de 6.00, 9.20, 11.00 y 15.29 para el Li_2CO_3 , Li_2MnO_3 , LiMnO_2 y Mn_3O_4 , respectivamente. En consecuencia, el coeficiente de electrones retrodispersados (η) es de 0.078, 0.127, 0.152 y 0.203, para las mismas especies químicas. Por lo tanto, la fase más brillante corresponde con el Mn_3O_4 y la fase oscura con el LiMnO_2 , Li_2MnO_3 y Li_2CO_3 ; en orden de tonalidad de claro a oscuro.

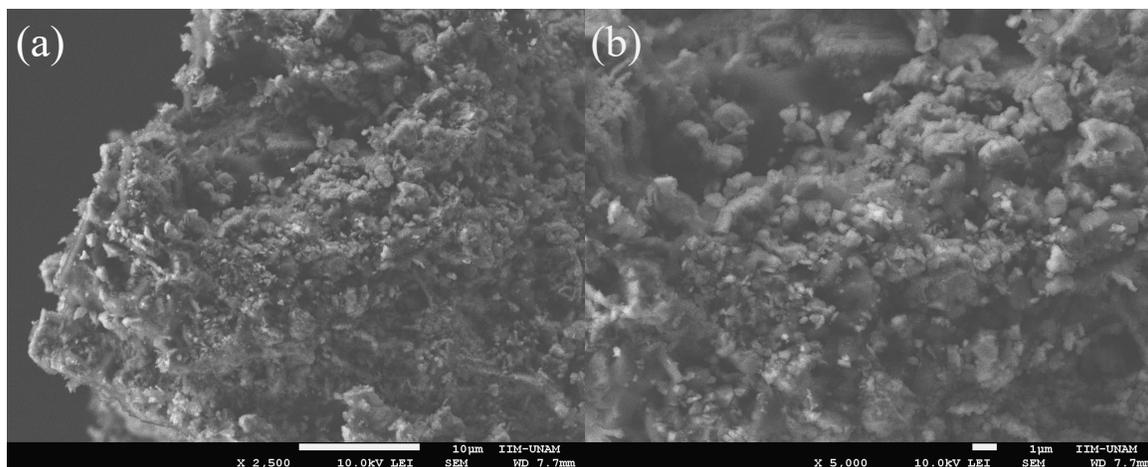


Figura V.28. Micrografías obtenidas a 10 kV del producto de Li_2MnO_3 después de 10 ciclos a: (a) 2 500 aumentos y en escala de 10 μm (b) 5 000 aumentos y en escala de 1 μm .

La formación de Mn_3O_4 y LiMnO_2 durante la etapa de regeneración en aire sintético, aunado a la descomposición incompleta de Li_2CO_3 , disminuye la eficiencia del siguiente ciclo durante la etapa de oxidación – captura de CO del Li_2MnO_3 , que se refleja en una disminución del porcentaje de masa ganado en los últimos ciclos del análisis termogravimétrico. Por lo anterior, con el incremento del número de ciclos es preciso incrementar el tiempo de calcinación en presencia de aire, o bien, incrementar la temperatura de calcinación.

V.8. Efecto del hidrógeno en el proceso de oxidación–captura de CO

Una vez corroborado que el Li_2MnO_3 oxida al CO a CO_2 y éste es quimisorbido como carbonato de litio, se procedió a determinar si el material reacciona con hidrógeno para comprobar su viabilidad como material para la separación de CO en una mezcla H_2 -CO (gas de síntesis), ambos diluidos al 5% en nitrógeno. Por consiguiente, se realizaron análisis dinámicos termogravimétricos y en un reactor catalítico para evaluar el comportamiento del material en este ambiente y la posible generación de productos gaseosos.

El análisis termogravimétrico del Li_2MnO_3 en un flujo de H_2 al 5% en N_2 [figura V.29 (a)] muestra 3 etapas de descomposición del material. Con el objetivo de determinar las especies químicas involucradas en la descomposición del material, por la reacción con hidrógeno a alta temperatura, se trató al Li_2MnO_3 en una atmósfera de H_2 bajo las mismas condiciones del análisis dinámico y se procedió a identificar los productos sólidos por difracción de rayos X a la temperatura final de cada intervalo en el que se observa una pérdida de masa [figura V.29 (b)].

Primeramente, se observa una primera etapa de descomposición que ocurre entre 350 y 470 °C, en donde se pierde 1.7 %m/m. Al analizar el patrón de difracción se observa únicamente la fase cristalina del Li_2MnO_3 , lo que indica que esta etapa corresponde con una pérdida de oxígenos de la superficie del material (como se ha explicado en los estudios realizados en apartados anteriores) que reaccionan con el hidrógeno para producir vapor de agua a alta temperatura (como se observa y explica más adelante, en la figura V.30). Posteriormente, se observa una segunda etapa de descomposición con una pérdida de masa de 6.2 %m/m entre 480 y 560 °C. En los productos identificados por difracción de rayos X se encuentra la fase cristalina del LiMnO_2 (ficha: 01-075-8605). Por lo que, en este intervalo de temperatura ocurre la reducción parcial del Li_2MnO_3 a LiMnO_2 en presencia de hidrógeno. Por último, la tercera etapa de descomposición ocurre entre 490 y 725 °C, en la que se observa una pérdida de 13.2 %m/m. Los productos cristalinos identificados por difracción de rayos corresponden al MnO (ficha: 01-075-0257) y el Li_2O (ficha: 00-012-0254), lo que indica la reducción de los iones de manganeso de Mn^{4+} (Li_2MnO_3) a Mn^{3+} (LiMnO_2) y, finalmente, a Mn^{2+} (MnO).

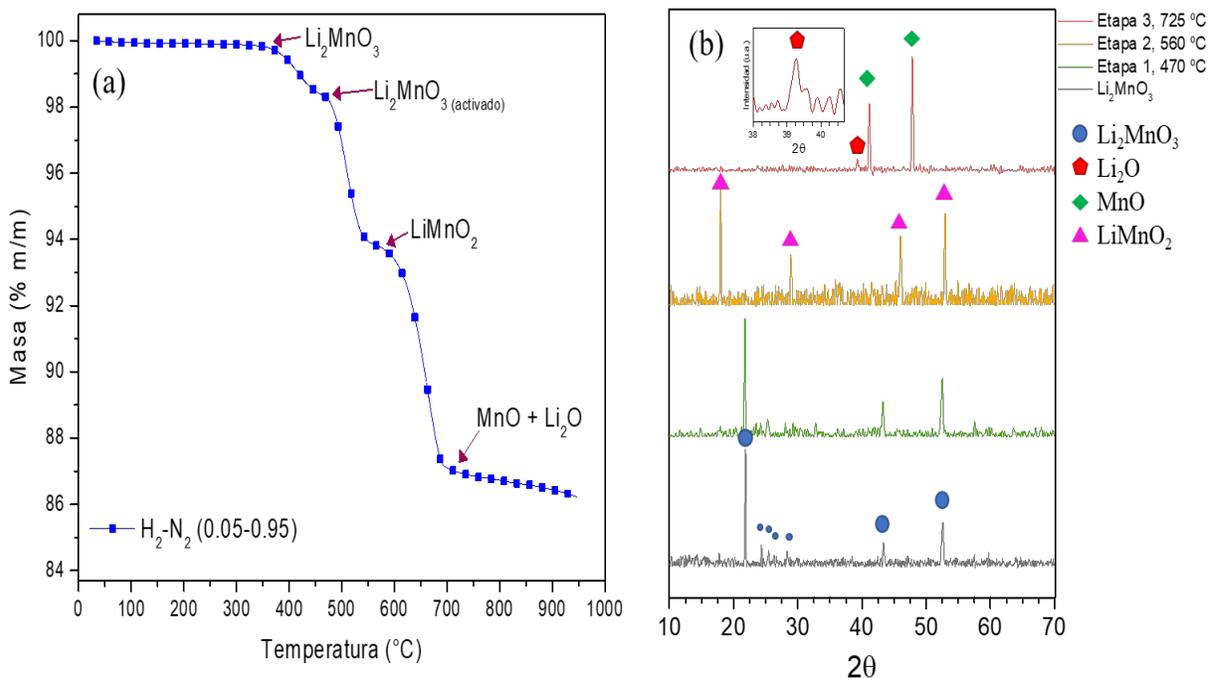


Figura V.29. (a) Análisis termogravimétrico dinámico del Li_2MnO_3 en hidrógeno diluido al 5% en nitrógeno. Las especies indicadas corresponden con las identificadas por difracción de rayos X (b) Patrones de difracción de rayos X de los productos de descomposición a 470, 560 y 725 °C. El recuadro superior izquierdo muestra una ampliación de la señal de difracción del Li_2O obtenido a 725 °C.

Al evaluar la pérdida de masa por la pérdida de oxígenos, se observa que teóricamente la pérdida de masa debería ser 0.5 %/m/m mayor en ambos casos, con respecto a la que presentan experimentalmente. Esto puede ser indicio de la formación de LiOH en la superficie del material (especie no identificada por difracción de rayos X), por la reacción entre el hidrógeno y los iones O^{2-} en la superficie del material que produce vapor de agua que, posiblemente, reaccione con el Li_2O para formar LiOH en una cantidad mínima, ya que la tendencia observada en el análisis termogravimétrico es la pérdida de masa. Lo cual explicaría la baja intensidad relativa del Li_2O en los patrones de difracción, además de que, el MnO es un material, cuyo arreglo cristalino difracta más los rayos X que el arreglo de oxígenos en el Li_2O , ya que el tamaño del Li^{1+} en la estructura no es el suficiente para difractar apreciablemente esta radiación electromagnética. Además, destaca que en este intervalo de temperatura el material no se reduce hasta manganeso metálico (Mn^0), lo que

implica que la descomposición del material se encuentra limitada hasta la formación de MnO, fenómeno que comparte con el monóxido de carbono.

Al observar la reducción de la fase cristalina de Li_2MnO_3 a LiMnO_2 se procedió a identificar los productos gaseosos que se pudieran formar de la reacción entre hidrógeno y el Li_2MnO_3 , para lo cual se realizó un análisis dinámico en el reactor catalítico con un flujo de H_2 diluido en Argón al 5 % en mol, el flujo de salida se analizó por espectrometría de masas.

En la figura V.30 se observa la formación de agua desde 360 hasta 750 °C, intervalo de temperatura que corresponde con la descomposición del Li_2MnO_3 observada por termogravimetría. Con base en los resultados obtenidos se infiere que el hidrógeno (H_2) reacciona con la superficie de la fase cristalina del Li_2MnO_3 para producir agua, al sustraer oxígenos de la red cristalina, lo que reduce el estado de oxidación del Mn^{4+} a Mn^{3+} y finalmente a Mn^{2+} . Asimismo, al reaccionar el Li_2MnO_3 con el hidrógeno se producen hidroxilos en superficie, dando lugar a la formación de LiOH (especie no identificada por difracción de rayos X).

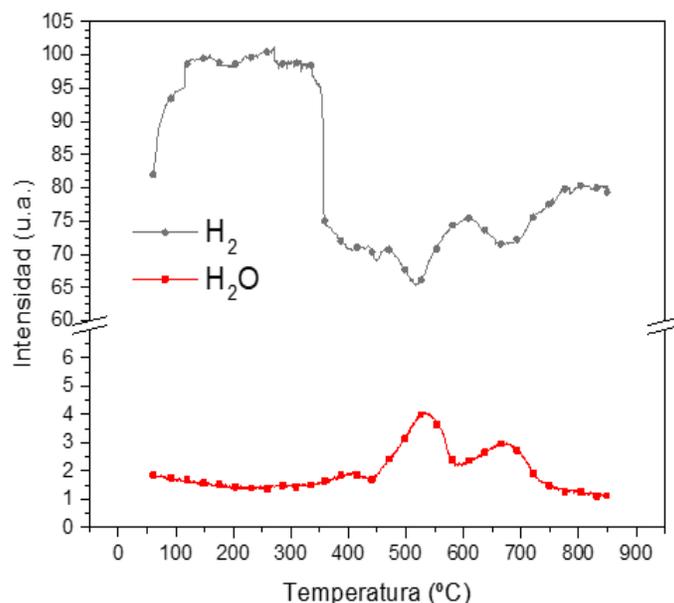


Figura V.30. Análisis dinámico del Li_2MnO_3 en un flujo de hidrógeno diluido al 5% en mol en nitrógeno. Se identifica y cuantifica la formación de agua.

Por consiguiente, se procedió a identificar en una mezcla H₂-CO (ambos diluidos al 5 % en nitrógeno) si el material Li₂MnO₃ reacciona preferentemente con CO, en lugar de H₂. Para lo cual, se realizaron estudios dinámicos analizando por termogravimetría el proceso e identificando los productos en fase gas por espectrometría de masas.

En la figura V.31 se muestra comparativamente los análisis termogravimétricos dinámicos del Li₂MnO₃ en una atmósfera de H₂ (al 5 %), CO (al 5 %) e H₂-CO (ambos al 5 %). El proceso de activación de la superficie (pérdida de masa de ~1.5 %m/m) se presenta en el mismo intervalo de temperatura (300 – 425 °C) con CO y con una mezcla de H₂-CO, mientras que en hidrógeno ocurre a mayor temperatura (350 – 470 °C). Esto indica que el material (Li₂MnO₃) reacciona preferentemente con CO a bajas temperaturas. Sin embargo, el comportamiento se modifica a partir de los 470 °C, en donde se observa que en una mezcla de H₂-CO el incremento de masa es mayor (al igual que se desplaza a menor temperatura) en comparación con una atmósfera de CO diluido. Este fenómeno corresponde con la temperatura en la cual se presenta la activación de la superficie del Li₂MnO₃ en una atmósfera de H₂ (diluido en N₂). En la misma figura se observa que el principio del proceso asociado a la captura volumétrica cambia de 625 °C (en CO) a 580 °C (en H₂-CO), para presentar una captura máxima dinámicamente a 670 y 700 °C en una atmósfera de H₂-CO y CO, respectivamente.

Dado que, dinámicamente, por encima de 470 °C se observa ganancia de masa en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono; la presencia de hidrógeno mejora el proceso de oxidación – captura de CO por parte del Li₂MnO₃. Esto se debe a que la superficie del material es doblemente activada por las moléculas de H₂ y CO. Cabe destacar que la formación de agua produce LiOH en la superficie del material, lo que debe incrementar la basicidad de la superficie; favoreciendo la reacción entre ésta y el CO y/o CO₂ (considerando una reacción ácido-base tipo Lux-Flood).^{30,113,174–176} Es así como, la captura superficial y volumétrica ocurren a menor temperatura y el incremento en masa asociado a dichos procesos es mayor.

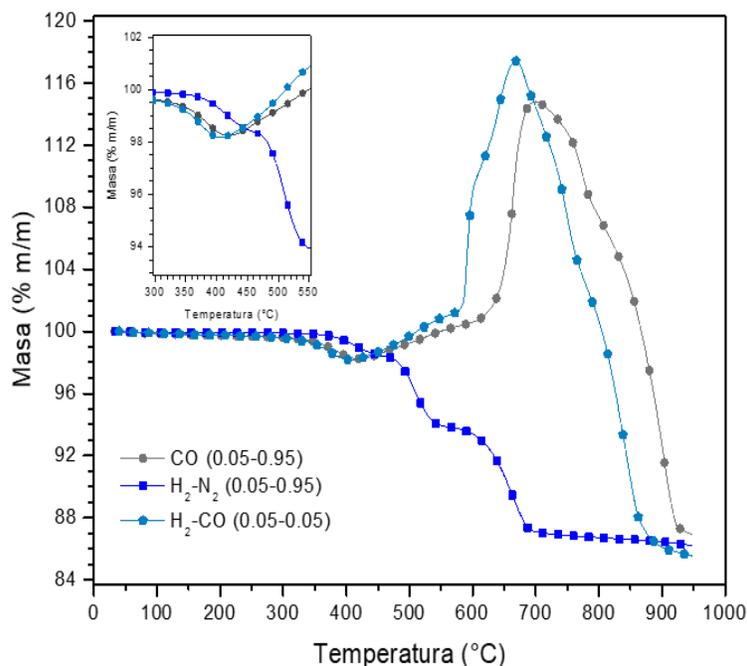


Figura V.31. Análisis termogravimétricos dinámicos del Li_2MnO_3 en H_2 -CO, H_2 y CO diluidos al 5 % en mol en nitrógeno. Recuadro superior izquierdo: Ampliación de la pérdida de masa entre 300 y 550 °C.

En la figura V.32 se muestra la formación de agua y CO_2 en el intervalo de temperatura que se presenta la activación de la superficie del material (caracterizado por una pérdida de masa de $\sim 1.5\% \text{ m/m}$). Por encima de 400 y hasta 850 °C, se observa la formación de H_2O que corresponde con el consumo de H_2 , siendo de $\sim 15\%$. Asimismo, de 420 a 510 °C se consume CO hasta un 40 %; consumo que se mantiene hasta 600 °C. Posteriormente, se presentan dos consumos máximos relativos de CO de 79.1 y 60.2 % a 610 y 655 °C, respectivamente. Es importante destacar que a 675 °C no se aprecia dinámicamente consumo de H_2 ; sin embargo, incrementa la producción de CO_2 mientras que el consumo de CO disminuye. Este fenómeno ocurre a menor temperatura en comparación con un proceso dinámico con flujo de CO/Ar; lo cual, es congruente con lo observado en el análisis termogravimétrico realizado en H_2/CO . Por lo anterior, se puntualiza que en el intervalo de temperatura de 30 a 700 °C el consumo de CO es desde 3 y hasta 5 veces mayor con respecto al consumo observado de hidrógeno (característica similar con respecto a la selectividad que presenta el MnO_2 para la oxidación de CO con respecto a la oxidación de hidrógeno).^{116,177} Hay que destacar que a diferencia del MnO_2 , el Li_2MnO_3 no solamente

oxida el CO a CO₂ sino que también lo quimisorbe como carbonato de litio. En consecuencia, el Li₂MnO₃ presenta la ventaja de remover un gas contaminante (CO) de una mezcla sintética de gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono).

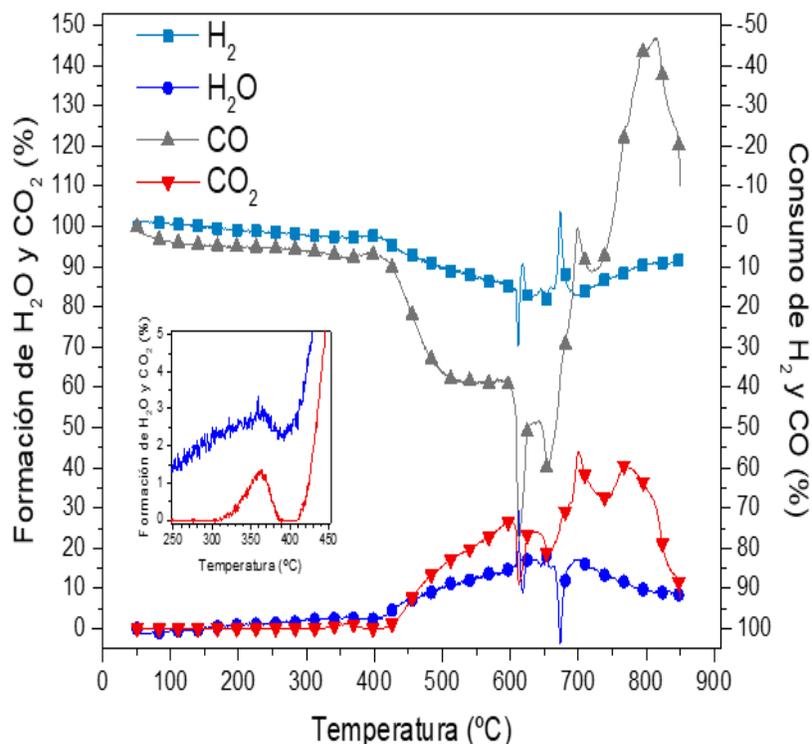


Figura V.32. Análisis dinámico del Li₂MnO₃ en H₂-CO, ambos al 5 % en mol en argón, de 50 a 850 °C. Recuadro inferior izquierdo: Ampliación de la producción de H₂O y CO entre 250 y 450 °C.

A temperaturas superiores de 700 °C se presenta la desorción de CO₂ y se observa que el consumo de CO disminuye hasta valores negativos, lo que indica que se está produciendo CO. Esto se puede ver asociado a la reacción de inversa de intercambio agua – gas (conocida comúnmente en inglés como *Reverse Water Gas Shift* [RWGS])^{178,179} que ocurre entre el hidrógeno que interacciona con la superficie del material y el CO₂ que es desorbido a través de la superficie; llevándose a cabo la reacción descrita en la ecuación V.28 que se encuentra favorecida a altas temperaturas.



Con base en estos resultados, se deduce que por debajo de 700° C el Li_2MnO_3 reacciona preferentemente con CO en comparación con H_2 , siendo que la presencia de este último mejora la oxidación – captura de CO y desplaza el proceso a menor temperatura.

A partir de los resultados obtenidos se realizaron experimentos isotérmicos a 575, 600, 625, 650 y 675 °C, en los cuales se evalúa la ganancia en masa asociada a la oxidación – captura de CO (figura V.33), con su respectiva caracterización de los productos sólidos por difracción de rayos X (figura V.34); así como, la comparación entre las capturas presentadas en CO en presencia y ausencia de hidrógeno (figura V.35).

En la figura V.33 se observa que, previo al aumento de masa, ocurre una pérdida de masa que se ha asociado a lo largo de este trabajo a la activación de la superficie por la donación de oxígenos de la red cristalina para la formación de CO_2 . Particularmente, en esta atmósfera (H_2/CO) la donación de oxígenos ocurre para formar CO_2 , preferentemente, aunque también existe la formación de agua. Posterior a la activación de la superficie, se presenta un incremento en masa que parece ser del tipo asintótico, ocurriendo (para todos los casos) el incremento en masa más importante de ~9 %m/m, durante los primeros 30 minutos. Este porcentaje continúa aumentando en todo el intervalo de tiempo hasta 11.5, 12.3, 15.3 y 19.6 %m/m a 575, 600, 625 y 650 °C, respectivamente. Esto muestra que, el incremento de temperatura aumenta la ganancia del porcentaje en masa, asociado a la formación de carbonato de litio (por la captura de CO_2 , producto de la oxidación de CO). Sin embargo, a 675 °C el aumento en masa (14.5 %m/m) es hasta 26.4 % menor con respecto al aumento en masa a 650 °C (19.6 %m/m). Particularmente, este comportamiento también se presenta en una atmósfera de CO/N_2 , aunque, es más evidente en una atmósfera de H_2/CO . Esto es consecuencia de los equilibrios de oxidación – captura de CO, oxidación de H_2 y desorción de CO_2 por la descomposición del Li_2CO_3 . Ya que, si el carbonato de litio formado comienza a desorberse, la captura total será menor por la pérdida de oxígenos como consecuencia de la oxidación de H_2 a H_2O y de CO a CO_2 .

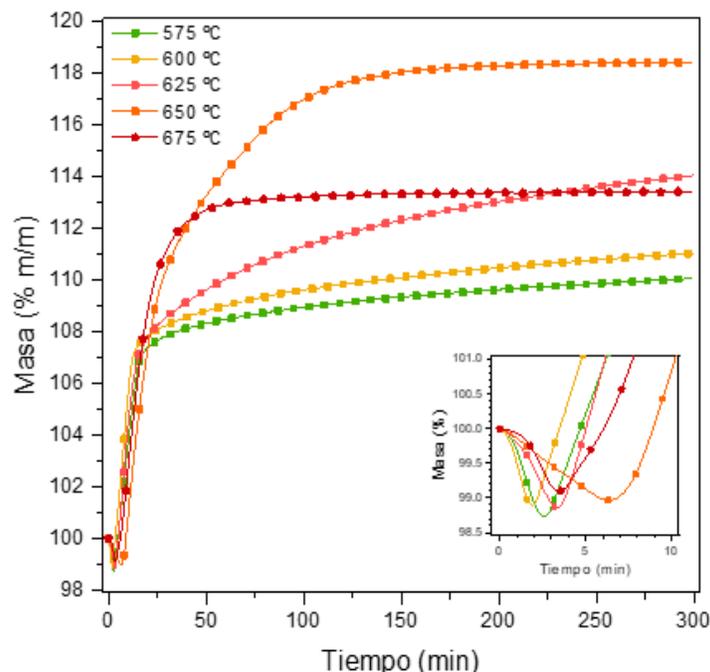
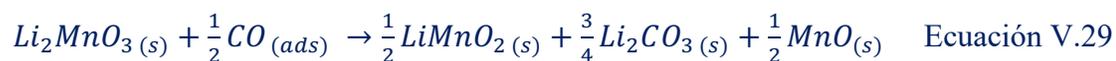


Figura V.33. Análisis termogravimétricos del Li_2MnO_3 en $\text{H}_2\text{-CO}$, ambos al 5 % en mol en nitrógeno, a 575, 600, 625, 650 y 675 °C. Recuadro inferior derecho: Ampliación de la pérdida de masa observada en los primeros 10 minutos.

Al analizar los patrones de difracción de los productos sólidos de las isoterma (figura V.34) se identifican las fases cristalinas de LiMnO_2 (ficha: 01-075-8605), Li_2CO_3 (ficha: 01-080-1307) y MnO (ficha: 01-075-0257). Al igual que las isoterma realizadas en CO (diluido en N_2) la presencia de LiMnO_2 se identifica en los productos de las isoterma de 575, 600 y 625 °C, siendo la intensidad relativa de la última menor, en comparación con las obtenidas a menor temperatura. Esto implica que la presencia de hidrógeno en el medio favorece la activación de la superficie del Li_2MnO_3 , que continúa reaccionando con H_2 y CO (preferentemente) hasta degradarse a LiMnO_2 , MnO y Li_2CO_3 . Además, queda corroborado que el mecanismo de la oxidación – captura de CO ocurre por etapas, siendo poco reactiva la fase LiMnO_2 a temperaturas menores de 625 °C en una atmósfera de CO . Motivo por el cual la captura en volumen se encuentra limitada por la reacción descrita en la ecuación V.29, que a una eficiencia del 100 % corresponde con una captura de CO del 12 %m/m.



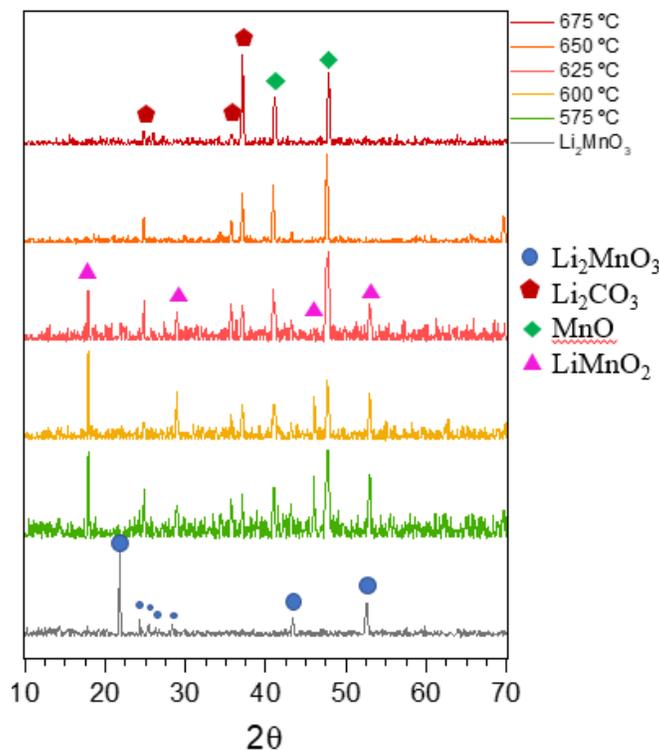


Figura V.34. Patrones de difracción de rayos X de los productos de las isotermas a 575,600, 625, 650 y 675 °C; en atmósfera de H₂ y CO (diluidos al 5 % en mol, en nitrógeno).

En la figura V.35 se presentan los porcentajes de captura máximos para los flujos de CO con y sin H₂, en el intervalo de temperatura de 575 a 675°C. Es así como se observa que en un medio de H₂/CO a 575 y 600 °C la captura de CO mejora significativamente por la presencia de hidrógeno que promueve el proceso de activación de la superficie.

A 625 y 650 °C la captura máxima es muy similar con o sin la adición de hidrógeno; esto se debe a que la captura en volumen se encuentra limitada por la difusión de Li⁺ y O²⁻ a la superficie del material. Sin embargo, la presencia de hidrógeno modifica el comportamiento de la captura durante los primeros 100 minutos del análisis, ocurriendo en un menor tiempo cuando se adiciona H₂. Esto se debe a que la formación de LiOH en superficie debe de aumentar la basicidad de ésta, lo que favorece la oxidación – captura de CO.

Al incrementar la temperatura a 675 °C, la captura total es menor con respecto a la observada a 650 °C. Siendo mayor la disminución en la captura en presencia de hidrógeno, lo que coincide con la temperatura de la tercera descomposición observada en el análisis dinámico en H₂/N₂ (figura V.25), en la que el hidrógeno reduce la estructura cristalina del Li₂MnO₃ a MnO. Por lo tanto, se atribuye la disminución en la captura a una mayor interacción de la superficie con el hidrógeno, en la que se involucran dos factores:

1. La activación de la estructura cristalina por parte del H₂ y el CO, en donde el CO reacciona preferentemente con el material, como es observado en el análisis dinámico (figura V.32). Esto favorece que el CO₂ (producto de la oxidación de CO a CO₂) sea quimisorbido como carbonato de litio. Motivo por el cual, el incremento en masa ocurre dentro de los primeros 50 min en presencia de H₂, en comparación a los 90 minutos en los que ocurre la captura para un proceso en ausencia de éste.
2. La reacción de *RWGS* se lleva a cabo simultáneamente. En la superficie del material ocurre la formación de CO₂, esta especie química presenta un equilibrio de adsorción – desorción limitado por la difusión de carbonato de litio en el volumen de la partícula de Li₂MnO₃. Es importante recordar que, a pesar de que la superficie del material reacciona preferentemente con el CO, también reacciona con H₂; por lo que, este gas también se encuentra en la superficie. Al encontrarse ambos gases en la superficie del material se lleva a cabo la reacción de *RWGS* (ecuación V.28), la cual se favorece con el incremento de la temperatura. Al ocurrir simultáneamente la captura de CO₂ y la *RWGS*, el sistema entra en equilibrio. Como consecuencia, a 675 °C la captura total disminuye y se mantiene estable (termogravimétricamente). Cabe destacar que a altas temperaturas (>700 °C) donde la desorción de CO₂ se encuentra favorecida, la reacción de *RWGS* también se verá favorecida, lo que incrementará la producción de agua y se reflejará en una desorción de CO y CO₂; fenómeno que se observa en el dinámico de H₂/CO (figura V.32).

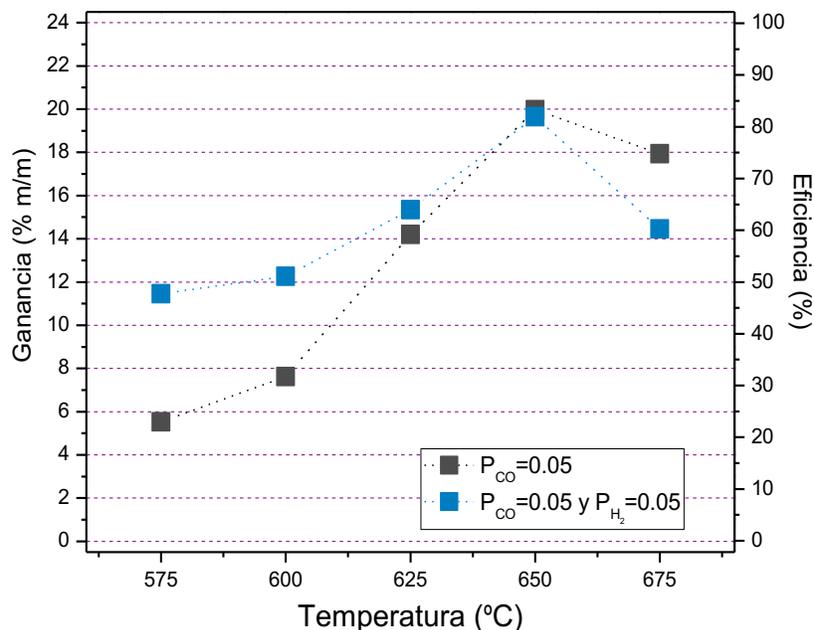


Figura V.35. Porcentaje de captura de CO a 575,600, 625, 650 y 675 °C; en atmósfera de CO (al 5 % diluido en nitrógeno), con y sin hidrógeno (al 5%).

Las eficiencias* respectivas del proceso de oxidación – captura de CO en presencia y ausencia de hidrógeno se presentan en la tabla V.7. Al evaluar las eficiencias respectivas de la captura máxima que se presenta para cada temperatura en ausencia y en presencia de hidrógeno; se denota que en el intervalo de temperatura de 575 a 625 °C, la presencia de H₂ mejora significativamente la captura de CO; mientras que a 650 y 675 °C la eficiencia disminuye con respecto a un flujo de CO/N₂. Este efecto es mayor a 675 °C como consecuencia de una mayor interacción entre la superficie del material y el hidrógeno. Es importante destacar que las eficiencias se calcularon a partir de las isoterma de 5 horas; en donde, de manera general por debajo de 675 °C se observa que continúan con la captura volumétrica, aunque en menor medida con respecto a los primeros 100 minutos de éstas.

* Los cálculos de eficiencia se realizaron considerando que una eficiencia del 100 % implica que todo el CO con el que reaccione el material (Li₂MnO₃) sea oxidado a CO₂ y quimisorbido (en su totalidad) para producir Li₂CO₃.

Tabla V.7. Eficiencia de la captura de CO calculada por termogravimetría para el Li_2MnO_3 en atmósfera de CO al 5% en nitrógeno, en presencia y ausencia de hidrógeno.

	Presencia de hidrógeno	Temperatura (°C)				
		575	600	625	650	675
Eficiencia (%)	Sí	47.8%	51.2%	64.0%	81.9%	60.3%
	No	23.1%	31.8%	59.2%	83.3%	74.8%

Con base en los resultados obtenidos, se deduce que el material Li_2MnO_3 reacciona preferentemente con CO en comparación con H_2 , al ser el consumo de CO entre 3 y 5 veces mayor al de hidrógeno. Además, la presencia de este gas mejora significativamente la captura a tiempos cortos (>50 minutos) en el intervalo de temperatura de 575 a 650 °C. Por encima de 675 °C se favorecerá la reacción de RWGS con el CO_2 que se forma en la superficie del material, dadas las propiedades oxidantes del Li_2MnO_3 frente al CO. Por lo anterior, utilizar el material Li_2MnO_3 es un material prometedor para futuras aplicaciones para la separación de CO en un gas de síntesis (mezcla H_2/CO) a temperaturas moderadas. Por supuesto, el material y el proceso de oxidación – captura de CO selectiva deben de ser optimizados para para ser utilizados industrialmente.

Capítulo VI. Resumen de resultados

En este apartado se presenta el resumen de los resultados obtenidos durante la realización del presente trabajo.

El Li_2MnO_3 se sintetizó por una reacción en estado sólido, identificada como una sola fase cristalina por difracción de rayos X. Por medio de microscopia electrónica de barrido se identificó la formación de partículas aglomeradas con un tamaño de entre 1 y 10 μm . El área superficial del material es de 0.3 m^2/g calculada mediante la técnica de adsorción de nitrógeno, empleando el modelo BET.

En flujos de N_2 y CO_2 , tanto diluido como saturado, el Li_2MnO_3 se descompone superficialmente en un 2 %m/m a 700 °C, produciendo oxígeno molecular y la reducción parcial de los iones Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{2+} . Mientras que, en presencia de oxígeno con flujos que contengan CO_2 , CO y/o N_2 la misma descomposición ocurre a 800 °C. Sin embargo, ninguna de estas condiciones favoreció la captura de CO_2 .

El Li_2MnO_3 oxida el CO a CO_2 desde 300 °C, al reaccionar con los iones O^{2-} en la superficie del material, produciendo una pérdida de ~1.5 %m/m. Esto activa la superficie y, a temperaturas mayores de 425 °C, favorece la difusión de Li^{1+} y O^{2-} , dando lugar a la quimisorción de CO_2 como Li_2CO_3 . El proceso de oxidación – captura de CO es realizado por etapas, debido a la reducción de la estructura cristalina del Li_2MnO_3 (Mn^{4+}), a LiMnO_2 (Mn^{3+}) y MnO (Mn^{2+}). La captura máxima de CO (20.0 %m/m) ocurre a 650 °C con una eficiencia del 83.3 %. A temperaturas superiores la captura disminuye debido al equilibrio químico con la descomposición de Li_2CO_3 .

El estudio cinético del proceso de oxidación – captura de CO se realizó con una modificación, planteada en este trabajo, al modelo de Jander – Zhang modificado; a partir del cual, se muestra que el coeficiente de rapidez aparente de reacción incrementa de 4.22×10^{-9} a $6.91 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, con el aumento de temperatura, entre 550 y 675°C. La entalpia y la

entropía de activación se calcularon utilizando el modelo de Eyring, con valores de $\Delta H^\ddagger = 172.7$ kJ/mol y $\Delta S^\ddagger = -112.8$ J/mol·K que sugieren que el proceso es fuertemente dependiente de la temperatura y de la disminución de la molecularidad de la reacción.

El estudio del efecto de la velocidad espacial señala que el proceso de oxidación – captura de CO se favorece con la disminución de la velocidad espacial. Asimismo, se identifica que la mayor producción de CO₂ ocurre durante los primeros minutos, en los que se activa la superficie del material para dar lugar a la captura química de CO y/o CO₂. Del mismo modo se observa que, al incrementar la velocidad espacial la captura de CO disminuye; no así la oxidación de esta especie que permanece constante.

El estudio de la presencia de CO₂, en el proceso de oxidación – captura, indica que es necesaria la continua activación de la superficie del material para llevar a cabo la captura volumétrica de CO y/o CO₂. Además, señala que la captura disminuye con el incremento de la presión parcial y es desplazada a mayor temperatura; en consecuencia, a temperaturas superiores se presentan rendimientos similares a los de la captura de CO sin adición de CO₂. El estudio cinético muestra que los coeficientes de rapidez aparente de reacción disminuyen con el incremento de la presión parcial de CO₂. Asimismo, la entalpía y la entropía de activación disminuyen con el incremento de P_{CO_2} ; los valores calculados con el modelo de Eyring son: $\Delta H^\ddagger = 98.4, 85.0$ y 63.0 kJ/mol; y $\Delta S^\ddagger = -242.3, -266.9$ y -299.7 J/mol·K para $P_{CO_2} = 0.03, 0.05$ y 0.1 , respectivamente.

En aire sintético durante 5 horas a 675 °C, es posible regenerar parcialmente la fase cristalina del Li₂MnO₃ después de un proceso de oxidación – captura de CO manteniendo una eficiencia entre 82 y 76 % durante seis ciclos. Posteriormente, la eficiencia disminuye hasta el 57 % al cabo de diez ciclos. Esto como consecuencia de que la regeneración de la fase cristalina del Li₂MnO₃ disminuye y aumenta la presencia de LiMnO₂ y Mn₃O₄ en el composito formado.

El Li₂MnO₃, en un flujo de hidrógeno al 5%, sufre de tres procesos de descomposición: (1) a 470 °C, que corresponde con la activación de la superficie del material; (2) a 560 °C, en

la que ocurre la reducción de la fase cristalina a LiMnO_2 , fase identificada por DRX y (3) a $725\text{ }^\circ\text{C}$, formación de Li_2O y MnO , fases identificadas por DRX. Esta reducción produce vapor de agua a alta temperatura.

El estudio de la presencia de hidrógeno en el proceso de oxidación – captura de CO , señala que, a temperaturas menores de $700\text{ }^\circ\text{C}$, el Li_2MnO_3 oxida y captura preferentemente el CO en comparación con la oxidación de H_2 . Además, entre 575 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ la captura de CO mejora significativamente con la adición de H_2 , que se atribuye a la formación de LiOH en superficie que debe incrementar la basicidad de la superficie. A 625 y $650\text{ }^\circ\text{C}$, la captura es muy similar cuando se adiciona o no hidrógeno, esto se debe a que el proceso de oxidación – captura se encuentra limitado por la difusión de Li^{1+} y O^{2-} en el material. A temperaturas mayores, la captura de CO disminuye con la adición de hidrógeno, consecuencia del aumento en la descomposición del Li_2MnO_3 por una mayor interacción entre el H_2 y la superficie del material.

Capítulo VII. Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo se derivan de los resultados y su respectivo análisis presentados en el capítulo V, los cuales reflejan que se lograron los objetivos propuestos.

Se sintetizó satisfactoriamente la fase cristalina del Li_2MnO_3 por el método de reacción en estado sólido, obteniendo tamaños de partícula de 1 a 10 μm y un área superficial de 0.3 m^2/g . Este material presenta propiedades oxidantes frente al CO para la formación de CO_2 , a través del mecanismo de Mars–Van Krevelen asistido por la reducción de los iones Mn^{4+} (Li_2MnO_3) a Mn^{3+} (LiMnO_2) y Mn^{2+} (MnO). Posteriormente, el CO_2 formado es capturado químicamente como Li_2CO_3 , con una ventana de actividad entre 425 y 700 °C. Esta propiedad de captura de CO_2 es compartida con otros materiales cerámicos. Sin embargo, a diferencia de muchos de estos otros cerámicos, la captura de CO_2 en el Li_2MnO_3 no se lleva a cabo sin la presencia de CO, aún en una atmósfera saturada de CO_2 , o en un ambiente oxidante. Lo que sugiere que es necesario un medio reductor para la formación de vacancias aniónicas que desestabilicen la estructura cristalina del Li_2MnO_3 y permitan la difusión de los iones Li^{1+} y O^{2-} . Corroborando la primera hipótesis planteada para este trabajo.

En el proceso de oxidación – captura de CO en el Li_2MnO_3 la oxidación de CO no se modifica con la variación de la velocidad espacial. En cambio, el aumento de ésta disminuye la captura de CO y/o CO_2 , sin modificar la ventana de reactividad. Por otra parte, el incremento de la presión parcial de CO_2 disminuye la captura de CO y/o CO_2 , y desplaza la ventana de reactividad a mayor temperatura (entre 485 y 910 °C para $P_{\text{CO}_2} = 0.1$). El análisis cinético realizado con el modelo de Jander–Zhang modificado (ajustado para la captura de CO) sugiere que el proceso de oxidación – captura de CO se encuentra cinéticamente limitado por la difusión de los iones Li^{1+} y/o O^{2-} , favorecido con el aumento de la temperatura. Asimismo, el ajuste al modelo de Eyring muestra que el proceso es fuertemente dependiente de la temperatura ($\Delta H^\ddagger = 172.7 \text{ kJ/mol}$) y de la entropía ($\Delta S^\ddagger = -112.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$). Además, el aumento de la presión parcial de CO_2 provoca que el proceso de oxidación – captura de CO

sea cinéticamente más lento y menos dependiente de la temperatura, a la vez que incrementa la dependencia entrópica y la inestabilidad del estado de transición.

Los procesos cíclicos realizados con el Li_2MnO_3 corroboran la capacidad del material de ser regenerado y conservar sus propiedades de oxidación – captura de CO ($T=675\text{ }^\circ\text{C}$), al regenerar mayoritariamente la fase cristalina y conservar una eficiencia de $\sim 80\%$ durante varios ciclos. Sin embargo, la formación de LiMnO_2 y Mn_3O_4 durante la etapa de regeneración disminuyen la eficiencia al cabo de 10 ciclos. Por lo que se sugiere incrementar el tiempo y/o la temperatura de calcinación para esta etapa.

Finalmente, el Li_2MnO_3 oxida y captura preferentemente al CO, proveniente de un flujo de gas de síntesis, con una ventana de actividad de 425 a 670 $^\circ\text{C}$. Esto corrobora la segunda hipótesis planteada en este trabajo. Asimismo, la presencia de hidrógeno mejora la captura de CO a temperaturas más bajas ($T < 650^\circ\text{C}$), que se puede deber a la formación de LiOH en superficie. Sin embargo, a temperaturas más altas la captura no incrementa al estar limitada por la difusión de Li^{1+} y O^{2-} .

El conjunto de las propiedades de oxidación preferente de CO, captura de CO_2 y regeneración del Li_2MnO_3 hacen de este cerámico un material potencial para la separación de CO en gas síntesis, permitiendo obtener un gas enriquecido en hidrógeno. Cabe aclarar que el material y el proceso de oxidación – captura preferente de CO debe ser optimizado para su posible aplicación industrial.

Las perspectivas a futuro del proyecto consisten en la optimización del Li_2MnO_3 para favorecer la difusión de los iones Li^{1+} y O^{2-} , en la estructura cristalina, en dirección de la superficie. Además del diseño, preparación e implementación de sistemas basados en el Li_2MnO_3 , como: membranas densas, microreactores o columnas empacadas, para su aplicación en la separación de gases.

Referencias

- (1) Pal, T. K.; De, D.; Bharadwaj, P. K. Metal–Organic Frameworks for the Chemical Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *408*, 213173. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213173>.
- (2) Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. The Path towards Sustainable Energy. *Nat. Mater.* **2016**, *16* (1), 16–22. <https://doi.org/10.1038/nmat4834>.
- (3) Sepahvand, S.; Jonoobi, M.; Ashori, A.; Gauvin, F.; Brouwers, H. J. .; Oksman, K.; Yu, Q. A Promising Process to Modify Cellulose Nanofibers for Carbon Dioxide (CO₂) Adsorption. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *230*, 115571. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115571>.
- (4) Watson, R. T., Meira Filho, L. G., Sanhueza, E., & Janetos, A. *Greenhouse Gases: Sources and Sinks*; 1992.
- (5) Paepe, R.; W. Fairbridge, R.; Jelgersma, S. *Greenhouse Effect, Sea Level and Drought*; Kluwer Academic Publishers, 1990.
- (6) Mitchell, J. F. B. The “Greenhouse” Effect and Climate Change. *Rev. Geophys.* **1989**, *27*, 115. <https://doi.org/10.1029/RG027i001p00115>.
- (7) Ge, X.; Ma, S. CO₂ Capture and Separation of Metal–Organic Frameworks. In *Materials for Carbon Capture*; Wiley, 2020; Vol. 230, pp 5–27. <https://doi.org/10.1002/9781119091219.ch2>.
- (8) Wang, K.; Wu, Y.; Cao, X.; Gu, L.; Hu, J. A Zn–CO₂ Flow Battery Generating Electricity and Methane. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908965. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908965>.
- (9) Darunte, L. A.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Jones, C. W. CO₂ Capture via Adsorption in Amine-Functionalized Sorbents. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2016**, *12*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.03.002>.
- (10) Zhai, S.; Rojas, J.; Ahlborg, N.; Lim, K.; Cheng, C. H. M.; Xie, C.; Toney, M. F.; Jung, I.-H.; Chueh, W. C.; Majumdar, A. High-Capacity Thermochemical CO₂ Dissociation Using Iron-Poor Ferrites. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 592–600. <https://doi.org/10.1039/C9EE02795E>.
- (11) Earth System Research Laboratory (ESRL). Trends in atmospheric Carbon Dioxide <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- (12) Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*; México, 2018.
- (13) Rackley, S. A. *Carbon Capture and Storage*; Elsevier, 2010. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-19306-6>.
- (14) United Nations Department of Economic and Social Affairs. *World Urbanization Prospects*; New York, United States of America, 2014.
- (15) United Nations Department of Economic and Social Affairs. *World Urbanization Prospects*; New York, United States of America, 2019.
- (16) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- (17) Madadian, E.; Lefsrud, M.; Lee, C. A. P.; Roy, Y. Green Energy Production: The Potential of Using Biomass Gasification. *J. Green Eng.* **2014**, *4* (2), 101–116. <https://doi.org/10.13052/jge1904-4720.421>.
- (18) Miller, E. L.; Thompson, S. T.; Randolph, K.; Hulvey, Z.; Rustagi, N.; Satyapal, S. US Department of Energy Hydrogen and Fuel Cell Technologies Perspectives. *MRS Bull.* **2020**, *45* (1), 57–64. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.312>.

- (19) Nejat Veziroglu, T. Hydrogen Technology for Energy Needs of Human Settlements. *Int. J. Hydrogen Energy* **1987**, *12*, 99–129. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90086-3](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90086-3).
- (20) K. S. V. Santhanam, Roman J. Press, Massoud J. Miri, Alla V. Bailey, G. A. T. *Introduction to Hydrogen Technology*; John Wiley & Sons, 2017.
- (21) Crabtree, George W.; S. Dresselhaus, Mildred S.; Buchanan, M. V. The Hydrogen Economy. *Phys. today*, **2004**, *57*, 39–44.
- (22) Abbas, H. F.; Wan Daud, W. M. A. Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1160–1190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>.
- (23) Larminie, J.; Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained: Second Edition*, Second edi.; John Wiley & Sons, Ltd, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118878330>.
- (24) Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P.-C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J.; Blake, D. Renewable Hydrogen Production. *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 379–407. <https://doi.org/10.1002/er.1372>.
- (25) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An Overview of Hydrogen Production Technologies. *Catal. Today* **2009**, *139*, 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- (26) Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Nørskov, J. K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 65–139. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)47006-x](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)47006-x).
- (27) Özkara-Aydinoğlu, Ş. Thermodynamic Equilibrium Analysis of Combined Carbon Dioxide Reforming with Steam Reforming of Methane to Synthesis Gas. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12821–12828. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.134>.
- (28) Rostrupnielsen, J. Sulfur-Passivated Nickel Catalysts for Carbon-Free Steam Reforming of Methane. *J. Catal.* **1984**, *85*, 31–43. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90107-6).
- (29) Schädel, B. T.; Duisberg, M.; Deutschmann, O. Steam Reforming of Methane, Ethane, Propane, Butane, and Natural Gas over a Rhodium-Based Catalyst. *Catal. Today* **2009**, *142*, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.008>.
- (30) Alcántar-Vázquez, B.; Díaz Herrera, P. R.; Barrera González, A.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂-H₂O Chemisorption in Lithium Silicates at Low Temperatures (30–80 °C). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6884–6892. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01110>.
- (31) LeValley, T. L.; Richard, A. R.; Fan, M. The Progress in Water Gas Shift and Steam Reforming Hydrogen Production Technologies – A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16983–17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>.
- (32) Oertel, M.; Schmitz, J.; Weirich, W.; Jendrysek-Neumann, D.; Schulten, R. Steam Reforming of Natural Gas with Intergrated Hydrogen Separation for Hydrogen Production. *Chem. Eng. Technol. - CET* **1987**, *10*, 248–255. <https://doi.org/10.1002/ceat.270100130>.
- (33) Spath, P. L.; Mann, M. K. *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming*.
- (34) Fonseca, A.; Assaf, E. M. Production of the Hydrogen by Methane Steam Reforming over Nickel Catalysts Prepared from Hydrotalcite Precursors. *J. Power Sources* **2005**, *142*, 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.026>.
- (35) Fidalgo, B.; Menéndez, J. Á. Carbon Materials as Catalysts for Decomposition and CO₂ Reforming of Methane: A Review. *Chinese J. Catal.* **2011**, *32*, 207–216. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60166-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60166-0).
- (36) Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *60*, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.001>.

- (37) Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts. *J. Catal.* **1998**, *173*, 157–171. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1910>.
- (38) Zhu, Y.-A.; Chen, D.; Zhou, X.-G.; Yuan, W.-K. DFT Studies of Dry Reforming of Methane on Ni Catalyst. *Catal. Today* **2009**, *148*, 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.022>.
- (39) Kambolis, A.; Matralis, H.; Trovarelli, A.; Papadopoulou, C. Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts for the Dry Reforming of Methane. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *377*, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.013>.
- (40) Kim, M. H.; Lee, E. K.; Jun, J. H.; Kong, S. J.; Han, G. Y.; Lee, B. K.; Lee, T. J.; Yoon, K. J. Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane over Activated Carbons: Kinetic Study. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 187–193. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00111-3).
- (41) Shah, N.; Panjala, D.; Huffman, G. P. Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane. **2001**. <https://doi.org/10.1021/ef0101964>.
- (42) Choudhary, T. V.; Sivadinarayana, C.; Chusuei, C. C.; Klinghoffer, A.; Goodman, D. W. Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane. *J. Catal.* **2001**, *199*, 9–18. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3142>.
- (43) Shen, Y.; Lua, A. C. Sol-Gel Synthesis of Titanium Oxide Supported Nickel Catalysts for Hydrogen and Carbon Production by Methane Decomposition. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 467–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.057>.
- (44) Villacampa, J. I.; Royo, C.; Romeo, E.; Montoya, J. A.; Del Angel, P.; Monzón, A. Catalytic Decomposition of Methane over Ni-Al₂O₃ Coprecipitated Catalysts Reaction and Regeneration Studies. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *252*, 363–383. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00492-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00492-7).
- (45) Takenaka, S.; Ogihara, H.; Yamanaka, I.; Otsuka, K. Decomposition of Methane over Supported-Ni Catalysts: Effects of the Supports on the Catalytic Lifetime. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *217*, 101–110. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00593-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00593-2).
- (46) Abbasi, T.; Abbasi, S. A. Biomass Energy and the Environmental Impacts Associated with Its Production and Utilization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 919–937. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.006>.
- (47) Chimpae, S.; Wongsakulphasatch, S.; Vivanpatarakij, S.; Glinrun, T.; Wiwatwongwana, F.; Maneeprakorn, W.; Assabumrungrat, S. Syngas Production from Combined Steam Gasification of Biochar and a Sorption-Enhanced Water–Gas Shift Reaction with the Utilization of CO₂. *Processes* **2019**, *7*, 349. <https://doi.org/10.3390/pr7060349>.
- (48) Memon, M. Z.; Ji, G.; Li, J.; Zhao, M. Na₂ZrO₃ as an Effective Bifunctional Catalyst-Sorbent during Cellulose Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 3223–3230. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00309>.
- (49) Florin, N. H.; Harris, A. T. Mechanistic Study of Enhanced H₂ Synthesis in Biomass Gasifiers with In-Situ CO₂ Capture Using CaO. *AIChE J.* **2008**, *54*, 1096–1109. <https://doi.org/10.1002/aic.11434>.
- (50) Joseph, M.; Banikiotes, G. C. ; Van Baush, E. H. Hydrogen Purification. 888,424, December 29, 1969.
- (51) Yokozeki, A.; Shiflett, M. B. Hydrogen Purification Using Room-Temperature Ionic Liquids. *Appl. Energy* **2007**, *84*, 351–361. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2006.06.002>.
- (52) Kamakoti, P.; Sholl, D. S. Towards First Principles-Based Identification of Ternary Alloys for Hydrogen Purification Membranes. *J. Memb. Sci.* **2006**, *279*, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.035>.
- (53) Dutta, N. N.; Patil, G. S. Developments in CO Separation. *Gas Sep. Purif.* **1995**, *9*, 277–283. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)00011-Y](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)00011-Y).
- (54) Xu, G.; Liang, F.; Yang, Y.; Hu, Y.; Zhang, K.; Liu, W. An Improved CO₂ Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory. *Energies* **2014**, *7*, 3484–3502. <https://doi.org/10.3390/en7053484>.

- (55) Dulf, E. H. .; Festila, C. .; Dulf, F. Monitoring and Control System of a Separation Column for ^{13}C Enrichment by Cryogenic Distillation of Carbon Monoxide. *Int. J. Math. Model. Methods Appl. Sci.* **2009**, *3*, 196–203.
- (56) DiMartino, S. P.; Glazer, J. L.; Houston, C. D.; Schott, M. E. Hydrogen/Carbon Monoxide Separation with Cellulose Acetate Membranes. *Gas Sep. Purif.* **1988**, *2*, 120–125. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(88\)80027-6](https://doi.org/10.1016/0950-4214(88)80027-6).
- (57) Chiesa, P.; Campanari, S.; Manzolini, G. CO_2 Cryogenic Separation from Combined Cycles Integrated with Molten Carbonate Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10355–10365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.068>.
- (58) Robeson, L. . Polymer Membranes for Gas Separation. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 549–552. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(00\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(00)00014-0).
- (59) Perry, J. D.; Nagai, K.; Koros, W. J. Polymer Membranes for Hydrogen Separations. *MRS Bull.* **2006**, *31*, 745–749. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.187>.
- (60) Nenoff, T. M.; Spontak, R. J.; Aberg, C. M. Membranes for Hydrogen Purification: An Important Step toward a Hydrogen-Based Economy. *MRS Bull.* **2006**, *31*, 735–744. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.186>.
- (61) Choi, S.-H.; Brunetti, A.; Drioli, E.; Barbieri, G. H_2 Separation From H_2/N_2 and H_2/CO Mixtures with Co-Polyimide Hollow Fiber Module. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *46*, 1–13. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487847>.
- (62) Feldman, J.; Shim, I. W.; Orchin, M. Permselectivity of Cellulose Acetate Membranes; Separation of H_2/CO Mixtures and the Effect of Added Transition Metals. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 969–976. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340308>.
- (63) Basile, A.; Iulianelli, A.; Tong, J. Membrane Reactors for the Conversion of Methanol and Ethanol to Hydrogen. In *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*; Elsevier Inc., 2015; pp 187–208. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-223-5.00006-6>.
- (64) Doong, S. J. Membranes, Adsorbent Materials and Solvent-Based Materials for Syngas and Hydrogen Separation. In *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*; Elsevier Ltd, 2012; pp 179–216. <https://doi.org/10.1533/9780857096371.2.179>.
- (65) Ozaki, T.; Zhang, Y.; Komaki, M.; Nishimura, C. Preparation of Palladium-Coated V and V- ^{15}Ni Membranes for Hydrogen Purification by Electroless Plating Technique. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 297–302. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00065-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00065-4).
- (66) Edlund, D. J. .; Pledger, W. A. .; Studebaker, T. Hydrogen-Permeable Metal Membrane and Hydrogen Purification Assemblies Containing the Same. 09/618,866, July 19, 2000.
- (67) Eguchi, T.; Goto, R. United States Patent Office. 3,368,329, February 13, 1968.
- (68) Edlund, D. J. Steam Reformer with Internal Hydrogen Purification. 741,057, January 19, 1999.
- (69) Tuthven, D. M. .; Farooq, S.; Knaebel, K. S. *Pressure Swing Adsorption*.
- (70) Gomes, V. G.; Yee, K. W. K. Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration from Exhaust Gases. *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *28*, 161–171. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00064-3).
- (71) Sircar, S. Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1389–1392. <https://doi.org/10.1021/ie0109758>.
- (72) Ko, D.; Siriwardane, R.; Biegler, L. T. Optimization of Pressure Swing Adsorption and Fractionated Vacuum Pressure Swing Adsorption Processes for CO_2 Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8084–8094. <https://doi.org/10.1021/ie050012z>.
- (73) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Separation of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ Mixtures by Layered Pressure Swing

- Adsorption for Upgrade of Natural Gas. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3893–3906. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.023>.
- (74) Sircar, S.; Golden, T. C. Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption. *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 667–687. <https://doi.org/10.1081/SS-100100183>.
- (75) Pfeiffer, H. Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors. In *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*; American Chemical Society, 2010; Vol. 1056, pp 233–253. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056.ch015>.
- (76) Hu, J.; Liu, H. *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*; Hu, Y. H., Ed.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2010; Vol. 1056. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056>.
- (77) Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 42–55. <https://doi.org/10.1039/c0ee00064g>.
- (78) Bhatta, L. K. G.; Subramanyam, S.; Chengala, M. D.; Olivera, S.; Venkatesh, K. Progress in Hydrotalcite like Compounds and Metal-Based Oxides for CO₂ Capture: A Review. *J. Clean. Prod.* **2015**, *103*, 171–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>.
- (79) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO₂ Chemisorption on Li₂ZrO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9038–9042. <https://doi.org/10.1021/ie1005417>.
- (80) Yin, X. S.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. Three-Step Calcination Synthesis of High-Purity Li₈ZrO₆ with CO₂ Absorption Properties. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2844–2850. <https://doi.org/10.1021/ic102035y>.
- (81) Zhang, Q.; Peng, D.; Zhang, S.; Ye, Q.; Wu, Y.; Ni, Y. Behaviors and Kinetic Models Analysis of Li₄SiO₄ under Various CO₂ Partial Pressures. *AIChE J.* **2017**, *63*, 2153–2164. <https://doi.org/10.1002/aic.15627>.
- (82) 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.* **2017**, *313*, 1288–1294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.029>.
- (83) Olavarría, P.; Vera, E.; Lima, E. J.; Pfeiffer, H. Synthesis and Evaluation as CO₂ Chemisorbent of the Li₅(Al_{1-x}Fe_x)O₄ Solid Solution Materials: Effect of Oxygen Addition. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 948–955. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.08.002>.
- (84) Yanase, I.; Kameyama, A.; Kobayashi, H. CO₂ Absorption and Structural Phase Transition of α -LiFeO₂. *J. Ceram. Soc. Japan* **2010**, *118*, 48–51. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.48>.
- (85) Lara-García, H. A.; Sanchez-Camacho, P.; Duan, Y.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂ Chemisorption in Li₅FeO₄, a New High Temperature CO₂ Captor Material. Effect of the CO₂ and O₂ Partial Pressures. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3455–3462. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12431>.
- (86) Bernabé-Pablo, E.; Plascencia-Hernández, F.; Yañez-Aulestia, A.; Pfeiffer, H. High and Efficient Carbon Dioxide Chemisorption on a New High Lithium-Content Ceramic; Hexalithium Cobaltate (Li₆CoO₄). *Chem. Eng. J.* **2020**, *384*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123291>.
- (87) Togashi, N.; Okumura, T.; Oh-Ishi, K. Synthesis and CO₂ Absorption Property of Li₄TiO₄ as a Novel CO₂ Absorbent. *J. Ceram. Soc. Japan* **2007**, *115*, 324–328. <https://doi.org/10.2109/jcersj.115.324>.
- (88) Takahashi, T.; Watanabe, H. Preparation and Characterization of Lithium Oxide. *Fusion Eng. Des.* **1989**, *8*, 399–405. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(89\)80139-5](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(89)80139-5).
- (89) Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. United State Patent Office. 60/539343, 2004.
- (90) Alcántar-Vázquez, B.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. CO Oxidation and Subsequent CO₂ Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li₂ZrO₃ and Na₂ZrO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 9880–9886.

- <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02257>.
- (91) López-Ortiz, A.; Rivera, N. G. P.; Rojas, A. R.; Gutierrez, D. L. Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3559–3572. <https://doi.org/10.1081/SS-200036766>.
- (92) Siriwardane, R. V.; Robinson, C.; Shen, M.; Simonyi, T. Novel Regenerable Sodium-Based Sorbents for CO₂ Capture at Warm Gas Temperatures. *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 2088–2097. <https://doi.org/10.1021/ef070008v>.
- (93) Albo Sánchez, J. *Carbon Dioxide Capture: Processes, Technology and Environmental Implications*; Nova Science Publishers, 2016.
- (94) Kamkui, H. M.; Laminsi, S.; Njopwouo, D.; Djowe, A. T. Deep Insight in Thermal Synthesis of Tin Disulphide (SnS₂) Microplates, Starting from Tin Sulphate and Sulfur: Growth Mechanism Based on Lux Flood's Theory of Acid and Base. *Chalcogenide Lett.* **2014**, *11*, 219–226.
- (95) Frangini, S. Lux-Flood Basicity of Mixed La₂O₃-Alkali Molten Carbonates Determined by Analysis of Their Oxygen Solubility Properties. *Open Phys. Chem. J.* **2009**, *3*, 1–7.
- (96) Yañez-Aulestia, A.; Gómez-García, J. F.; Mendoza-Nieto, J. A.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Thermocatalytic Analysis of CO₂-CO Selective Chemisorption Mechanism on Lithium Cuprate (Li₂CuO₂) and Oxygen Addition Effect. *Thermochim. Acta* **2018**, *660*, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.12.027>.
- (97) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301. <https://doi.org/10.1021/cm062732h>.
- (98) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520–6525. <https://doi.org/10.1021/jp710475g>.
- (99) Pfeiffer, H.; Sánchez-Sánchez, J.; Álvarez, L. J. Lithium and Tritium Diffusion in Lithium Oxide (Li₂O), a Molecular Dynamics Simulation. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *280*, 295–303. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00063-5).
- (100) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307–2310. <https://doi.org/10.1021/cm060122b>.
- (101) Ávalos-Rendón, T.; Pfeiffer, H. Evidence of CO₂ Chemisorption at High Temperature in Lithium Gallate (Li₅GaO₄). *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 504–505. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.504>.
- (102) Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T. L.; Gómez-Yañez, C.; Pfeiffer, H. Analysis and Perspectives Concerning CO₂ Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 647–655.
- (103) Yin, Z.; Wang, K.; Zhao, P.; Tang, X. Enhanced CO₂ Chemisorption Properties of Li₄SiO₄, Using a Water Hydration–Calcination Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 1142–1146. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03746>.
- (104) Kuganathan, N.; Tsoukalas, L. H.; Chronos, A. Defects, Dopants and Li-Ion Diffusion in Li₂SiO₃. *Solid State Ionics* **2019**, *335*, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.019>.
- (105) Vera, E.; García, S.; Maroto-Valer, M. M.; Pfeiffer, H. CO₂-CO Capture and Kinetic Analyses of Sodium Cobaltate under Various Partial Pressures. *Adsorption* **2019**, *1*, 3. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00167-6>.
- (106) Lara-García, H. A.; Vera, E.; Mendoza-Nieto, J. A.; Gómez-García, J. F.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. Bifunctional Application of Lithium Ferrites (Li₅FeO₄ and LiFeO₂) during Carbon Monoxide (CO) Oxidation and Chemisorption Processes. A Catalytic, Thermogravimetric and Theoretical Analysis. *Chem. Eng. J.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.135>.
- (107) Lara-García, H.; 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* **2016**, *120*, 3798–3806. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11147>.
- (108) Mora-Briseño, P.; Jiménez-García, G.; Castillo-Araiza, C.-O.; González-Rodríguez, H.; Huirache-Acuña, R.; Maya-Yescas, R. Mars van Krevelen Mechanism for the Selective Partial Oxidation of Ethane. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2019**, *17*. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0085>.
- (109) Wuttig, M.; Moshfegh, A. Z.; Kanel, H. V.; Kashyap, S. C. *Physics And Technology Of Thin Films*; World Scientific, 2004.
- (110) Colbourn, E. A.; Mackrodt, W. C. Theoretical Aspects of H₂ and CO Chemisorption on MgO Surfaces. *Surf. Sci.* **1982**, *117*, 571–580. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90539-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90539-8).
- (111) Leed, E. A.; Sofo, J. O.; Pantano, C. G. Electronic Structure Calculations of Physisorption and Chemisorption on Oxide Glass Surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 155427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155427>.
- (112) Gómez-García, J. F.; Pfeiffer, H. Effect of Chemical Composition and Crystal Phase of (Li,Na)FeO₂ Ferrites on CO₂ Capture Properties at High Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 21162–21171. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05578>.
- (113) Vera, E.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. CO₂—H₂O Capture and Cyclability on Sodium Cobaltate at Low Temperatures (30–80 °C): Experimental and Theoretical Analysis. *Energy Technol.* **2019**, *7*, 1800527. <https://doi.org/10.1002/ente.201800527>.
- (114) Muradov, N. *Liberating Energy from Carbon: Introduction to Decarbonization*; Lecture Notes in Energy; Springer New York, New York, 2014; Vol. 22. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0545-4>.
- (115) Beckman, E. J. Green Chemical Processing Using CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1598–1602. <https://doi.org/10.1021/ie0300530>.
- (116) Luengnaruemitchai, A.; Srihamat, K.; Pojanavaraphan, C.; Wanchanthuek, R. Activity of Au/Fe₂O₃–TiO₂ Catalyst for Preferential CO Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 13443–13455. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.148>.
- (117) Qian, K.; Qian, Z.; Hua, Q.; Jiang, Z.; Huang, W. Structure–Activity Relationship of CuO/MnO₂ Catalysts in CO Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *273*, 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.043>.
- (118) Zhang, J.; Cao, Y.; Wang, C.-A.; Ran, R. Design and Preparation of MnO₂/CeO₂–MnO₂ Double-Shelled Binary Oxide Hollow Spheres and Their Application in CO Oxidation. **2016**. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00002>.
- (119) Carrettin, S.; Concepción, P.; Corma, A.; López Nieto, J. M.; Puentes, V. F. Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2538–2540. <https://doi.org/10.1002/anie.200353570>.
- (120) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322>.
- (121) Torres Sanchez, R. M.; Ueda, A.; Tanaka, K.; Haruta, M. Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides. *J. Catal.* **1997**, *168*, 125–127. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1636>.
- (122) Ren, Y.; Ma, Z.; Dai, S. Nanosize Control on Porous β-MnO₂ and Their Catalytic Activity in CO Oxidation and N₂O Decomposition. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 3547–3556. <https://doi.org/10.3390/ma7053547>.
- (123) Liang, S.; Teng, F.; Bulgan, G.; Zong, R.; Zhu, Y. Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5307–5315. <https://doi.org/10.1021/jp0774995>.

- (124) Rossouw, M.; Thackeray, M. Lithium Manganese Oxides from Li_2MnO_3 for Rechargeable Lithium Battery Applications. *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 463–473. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90186-P](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90186-P).
- (125) Massel, F.; Hikima, K.; Rensmo, H.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Xu, C.; Younesi, R.; Liu, Y. S.; Guo, J.; Kanno, R.; Hahlin, M.; Duda, L. C. Excess Lithium in Transition Metal Layers of Epitaxially Grown Thin Film Cathodes of Li_2MnO_3 Leads to Rapid Loss of Covalency during First Battery Cycle. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28519–28526. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06246>.
- (126) Robertson, A. D.; Bruce, P. G. Mechanism of Electrochemical Activity in Li_2MnO_3 . *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1984–1992. <https://doi.org/10.1021/cm030047u>.
- (127) Park, M.S.; Lim, Y.G.; Hwang, S. M.; Kim, J. H.; Kim, J.S.; Dou, S. X.; Cho, J.; Kim, Y.J. Scalable Integration of Li_3FeO_4 towards Robust, High-Performance Lithium-Ion Hybrid Capacitors. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3138–3144. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402397>.
- (128) Prakash, A. S.; Larcher, D.; Morcrette, M.; Hegde, M. S.; Leriche, J. B.; Masquelier, C. Synthesis, Phase Stability, and Electrochemically Driven Transformations in the LiCuO_2 - Li_2CuO_2 System. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4406–4415. <https://doi.org/10.1021/cm0508266>.
- (129) Vitins, G.; Raelboom, E. .; Weller, M. .; Owen, J. . Li_2CuO_2 as an Additive for Capacity Enhancement of Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 938–942. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00236-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00236-2).
- (130) Boulineau, A.; Croguennec, L.; Delmas, C.; Weill, F. Structure of Li_2MnO_3 with Different Degrees of Defects. *Solid State Ionics* **2010**, *180*, 1652–1659. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.10.020>.
- (131) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*, second.; John Wiley & Sons, 2014.
- (132) Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry. An Introduction*, third.; Taylor & Francis, 2005.
- (133) Matsunaga, T.; Komatsu, H.; Shimoda, K.; Minato, T.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kobayashi, S.; Kato, T.; Hirayama, T.; Ikuhara, Y.; Arai, H.; Ukyo, Y.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. Dependence of Structural Defects in Li_2MnO_3 on Synthesis Temperature. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4143–4150. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b05041>.
- (134) Serrano-Sevillano, J.; Carlier, D.; Saracibar, A.; Lopez Del Amo, J. M.; Casas-Cabanas, M. DFT-Assisted Solid-State NMR Characterization of Defects in Li_2MnO_3 . *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8347–8356. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00394>.
- (135) Paulsen, J. M.; Dahn, J. R. Phase Diagram of Li–Mn–O Spinel in Air. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3065–3079. <https://doi.org/10.1021/cm9900960>.
- (136) Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J. *Química Analítica Cualitativa*, 18th ed.; Paraninfo: España, 2008.
- (137) Córtes H., H. F.; Martínez Yepes, P. N.; Albeiro Valencia, H. *Fundamentos de Cristalografía*; Elizcom: Colombia, 2006.
- (138) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons, 1986.
- (139) Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*; John Wiley & Sons: Canada, 1977.
- (140) Butt, H.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*; 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602313>.
- (141) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press: San Diego, 1999; Vol. 11.
- (142) Albesa, A. G. Adsorción de Gases En Estructuras de Carbón, Universidad Nacional de la Plata, 2011.
- (143) Henini, M. Scanning Electron Microscopy: An Introduction. *III-Vs Rev.* **2000**. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).

- (144) Bogner, A.; Jouneau, P. H.; Thollet, G.; Basset, D.; Gauthier, C. A History of Scanning Electron Microscopy Developments: Towards “Wet-STEM” Imaging. *Micron* **2007**. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>.
- (145) Bootz, A.; Vogel, V.; Schubert, D.; Kreuter, J. Comparison of Scanning Electron Microscopy, Dynamic Light Scattering and Analytical Ultracentrifugation for the Sizing of Poly(Butyl Cyanoacrylate) Nanoparticles. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00193-0](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00193-0).
- (146) Vázquez Vaamonde, A. J.; Damborenea, J. J. de. *Ciencia e Ingeniería de La Superficie de Los Materiales Metálicos*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2000.
- (147) Rajisha, K. R.; Deepa, B.; Pothan, L. A.; Thomas, S. Thermomechanical and Spectroscopic Characterization of Natural Fibre Composites. In *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*; 2011; pp 241–274. <https://doi.org/10.1533/9780857092281.2.241>.
- (148) Groenewoud, W. M. Thermogravimetry. In *Characterisation of polymers by thermal analysis*; Elsevier, 2001; pp 61–76. <https://doi.org/10.1016/B978-044450604-7/50003-0>.
- (149) Wunderlich, B. Thermal Analysis. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier, 2001; pp 9134–9141. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01648-X>.
- (150) Valverde, J. M.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perejon, A.; Perez-Maqueda, L. A. Constant Rate Thermal Analysis for Enhancing the Long-Term CO₂ Capture of CaO at Ca-Looping Conditions. *Appl. Energy* **2013**, *108*, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.013>.
- (151) Stone, R. L. Thermal Analysis of Magnesite at CO₂ Pressures up to Six Atmospheres. *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, *37*, 46–48. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb14003.x>.
- (152) Narisawa, M.; Terauds, K.; Raj, R.; Kawamoto, Y.; Matsui, T.; Iwase, A. Oxidation Process of White Si–O–C(–H) Ceramics with Various Hydrogen Contents. *Scr. Mater.* **2013**, *69*, 602–605. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.07.009>.
- (153) Wang, Y.; Fei, W.; Fan, Y.; Zhang, L.; Zhang, W.; An, L. Silicoaluminum Carbonitride Ceramic Resist to Oxidation/Corrosion in Water Vapor. *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 1625–1628. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0210>.
- (154) Tsuchiya, B.; Morita, K.; Nagata, S. Hydrogen Absorption and Emission Characteristics of Pt/Li₄SiO₄/Pt Hydrogen Storage Materials Exposed to Air at Room Temperature. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 717–720. <https://doi.org/10.1002/sia.4818>.
- (155) de Hoffmann, E. Mass Spectrometry. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1301191913151518.a01.pub2>.
- (156) Dawson, P. H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*; 2013.
- (157) Gross, J. H. *Mass Spectrometry: A Textbook*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- (158) Klingsberg, C.; Roy, R. Solid-Solid and Solid-Vapor Reactions and a New Phase in the System Mn–O. *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, *43*, 620–626. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13630.x>.
- (159) Li, F.; Zhang, X.; Lin, J.; Ma, J.; Zhang, S.; Yang, G. Unveiling the Role of Oxygen Vacancy in Li₂MnO₃ upon Delithiation. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 23403–23409. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07070>.
- (160) Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-Containing Oxide. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, *2*, 467–475. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02047.x>.
- (161) Lee, E.; Persson, K. A. Structural and Chemical Evolution of the Layered Li-Excess Li_xMnO₃ as a Function of Li Content from First-Principles Calculations. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400498. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400498>.

- (162) James, C.; Wu, Y.; Sheldon, B. W.; Qi, Y. The Impact of Oxygen Vacancies on Lithium Vacancy Formation and Diffusion in $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* **2016**, *289*, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.019>.
- (163) Kubota, K.; Kaneko, T.; Hirayama, M.; Yonemura, M.; Imanari, Y.; Nakane, K.; Kanno, R. Direct Synthesis of Oxygen-Deficient $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}$ for High Capacity Lithium Battery Electrodes. *J. Power Sources* **2012**, *216*, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.061>.
- (164) Tan, X.; Liu, R.; Xie, C.; Shen, Q. Modified Structural Characteristics and Enhanced Electrochemical Properties of Oxygen-Deficient $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-\delta}$ Obtained from Pristine Li_2MnO_3 . *J. Power Sources* **2018**, *374*, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.004>
- (165) Bunluesin, T.; Cordatos, H.; Gorte, R. J. Study of CO Oxidation Kinetics on Rh/Ceria. *J. Catal.* **1995**, *157*, 222–226. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1282>.
- (166) Oh, S. H.; Eickel, C. C. Effects of Cerium Addition on CO Oxidation Kinetics over Alumina-Supported Rhodium Catalysts. *J. Catal.* **1988**, *112*, 543–555. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90169-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90169-8).
- (167) Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts. II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics. *J. Catal.* **1995**, *153*, 317–332. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1133>.
- (168) Sarkar, D.; Chatteraj, D. K. Activation Parameters for Kinetics of Protein Adsorption at Silica-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *157*, 219–226. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1179>.
- (169) Lente, G.; Fábrián, I.; Poë, A. J. A Common Misconception about the Eyring Equation. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 759–760. <https://doi.org/10.1039/b501687h>.
- (170) Thomas, E.; Reid, P. *Introducción a La Fisicoquímica: Termodinámica*, Primera ed.; Pearson Educación, Ed.; 2007.
- (171) King, D. A.; Wells, M. G. Reaction Mechanism in Chemisorption Kinetics: Nitrogen on the {100} Plane of Tungsten. *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **1974**, *339*, 245–269. <https://doi.org/10.1098/rspa.1974.0120>.
- (172) Spector, L. B. *Covalent Catalysis by Enzymes*, First edit.; Springer New York, New York, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5663-2>.
- (173) Tomás Alonso, F.; Ruiz Gimeno, J. *Catálisis Heterogénea*; Universidad de Murcia, 1996.
- (174) Velasco-Castro, M.; Figueroa, I. A.; Pfeiffer, H.; Gómez-García, J. F. Enhanced CO_2 Capture Capacity on Open-Cell Mg Foams via Humid Impregnation with Lithium at Low Temperatures. *Thermochim. Acta* **2018**, *664*, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.04.009>.
- (175) Mendoza-Nieto, J. A.; Pfeiffer, H. Thermogravimetric Study of Sequential Carbonation and Decarbonation Processes over Na_2ZrO_3 at Low Temperatures (30–80 °C): Relative Humidity Effect. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66579–66588. <https://doi.org/10.1039/c6ra12533f>.
- (176) Hernández-Rivas, O.; Martínez, A.; Pfeiffer, H.; Mendoza-Nieto, J. A. First Insights for Hydrogen Production Using an Alkaline Ceramic through the Water-Gas Shift Reaction. *Chem. Eng. J.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123740>.
- (177) Chang, L. H.; Sasirekha, N.; Chen, Y. W.; Wang, W. J. Preferential Oxidation of CO in H_2 Stream over Au/ MnO_2 - CeO_2 Catalysts. **2006**. <https://doi.org/10.1021/ie0514408>.
- (178) Barbieri, G.; Di Maio, F. P. Simulation of the Methane Steam Re-Forming Process in a Catalytic Pd-Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2121–2127. <https://doi.org/10.1021/ie9601615>.
- (179) Singh, C. P. P.; Saraf, D. N. Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1977**, *16*, 313–319. <https://doi.org/10.1021/i260063a012>.