

## MODELACIÓN Y SIMULACIÓN DE LA SÍNTESIS DE ABSORBENTES NANOMÉTRICOS DE CO<sub>2</sub> BASE SODIO PARA LA PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub>

Leonor Cortés Palacios<sup>1</sup>, Alberto Díaz Díaz, Virginia Collins Martínez

CIMAV Depto. Ciencia y Tecnología Ambiental, Ave. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31109, Chihuahua, Chih.

<sup>1</sup>Tel (614)439-4850, [leonor.cortes@cimav.edu.mx](mailto:leonor.cortes@cimav.edu.mx)

Modalidad: oral

### RESUMEN

La reformación de gas natural es la ruta predominante para la producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) a gran escala. Para optimizar este proceso se captura in situ el CO<sub>2</sub> por medio de un absorbente sólido. Balasubramanian et al. 1999 demostraron que con el CaO se puede producir H<sub>2</sub> con una pureza de 95%, en un solo paso a través del proceso de reformación de CH<sub>4</sub>, usando partículas de dolomita (base CaO) desde los 650 °C. Más tarde, López-Ortiz y Harrison (2001) reportaron los efectos de condiciones de regeneración en la desactivación de la dolomita como una función de la temperatura y de la composición del gas de regeneración, así como su desempeño en el proceso de producción de H<sub>2</sub>, mostrando actividad moderadamente baja en la mayoría de las condiciones de regeneración. López-Ortiz et al. (2004) expusieron que también los cerámicos base sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>) son buenos sorbentes de CO<sub>2</sub>, incluso reportan que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta mejores características para la captura de CO<sub>2</sub>, comparadas con las del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Recientemente, Cabot Superior MicroPowders y ChevronTexaco proponen producir el sorbente, mediante aspersión formando polvos de tamaños desde escala milimétrica hasta nanométrica. La principal ventaja de sintetizar estos materiales a través de la aspersión es que ésta promueve la formación de una microestructura y composición que favorece principalmente a la cinética de carbonatación y descarbonatación así como al mecanismo cinético de la producción de H<sub>2</sub>. Debido a la necesidad de conocer y controlar el crecimiento de nanopartículas sorbentes de CO<sub>2</sub>, en un trabajo anterior se propuso un modelo (Cortés P. L. y Díaz D. A. 2006), inspirado en Lenggoro et al. (2000), que describe la influencia de la evaporación del solvente y la temperatura de la gota. En el presente trabajo se estudia la evolución de la reacción química en la composición de la partícula con un modelo cinético. Este modelo ayuda a optimizar los parámetros del proceso de aspersión pirolítica para la producción de nanopartículas. El desarrollo de la simulación numérica de este proceso y de la cinética de la reacción de formación del sorbente se ha llevado a cabo a partir de los datos obtenidos por técnicas de análisis térmico (TGA y DSC).

## 1. Introducción

El proceso de aspersión pirolítica ha sido de utilidad para la manufactura de partículas pequeñas<sup>1</sup>. Existe en la literatura modelos que proponen simplificaciones al estudio de las transformaciones que sufre la micro-gota durante el proceso de aspersión<sup>2,3</sup>. Uno de estos trabajos considera los procesos de transferencia de calor y masa en la gota<sup>4</sup>. Los presentes autores en un trabajo anterior presentaron un modelo<sup>5</sup>, inspirado en Lenggoro et al. 2000, donde se muestran los comportamientos en la gota, como son: evaporación del solvente, temperatura, difusión de masa y recorrido de la gota en el horno de aspersión pirolítica. El presente trabajo trata el estudio de la reacción química formadora del zirconato de sodio en la nanopartícula. Cabe mencionar que, hasta el momento no se ha reportado en la literatura un trabajo que considere la reacción química en su esquema de modelación. Se propone la síntesis del sorbente de CO<sub>2</sub>, zirconato de sodio, a partir de la descomposición térmica de la mezcla sólida del acetil acetonato de zirconio y acetato de sodio. Para esto, se emplea la metodología de determinación de parámetros de Arrhenius o parámetros cinéticos<sup>6</sup> mediante análisis termogravimétricos (TGA y DSC, por sus siglas en inglés). Las descomposiciones térmicas se comprueban mediante análisis de difracción de rayos X de los residuos sólidos. El TGA es una técnica de análisis térmico la cual mide la cantidad y tasa de cambio del peso de un material como una función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones de TGA son utilizadas principalmente para determinar las distintas fases de un material y para predecir su estabilidad térmica hasta temperaturas elevadas. Además con procedimientos adecuados se pueden obtener los parámetros de la cinética de descomposición.

Los parámetros de Arrhenius (Energía de Activación y factor pre-exponencial) se ingresan a un modelo cinético del paquete computacional COMSOL<sup>7</sup> que resuelve numéricamente la síntesis de formación del zirconato de sodio.

## 2. Condiciones experimentales

### Estudio del acetil acetonato de zirconio

Se llevó a cabo el termo-análisis (DSC-TGA) de una sal sólida de acetato de sodio (sigma-aldrich) con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min hasta 950 °C. Las observaciones más importantes fueron estudiadas con la ayuda de Esparza 2003.

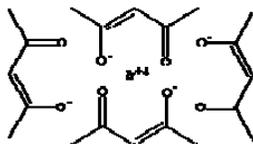
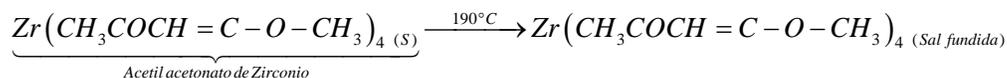


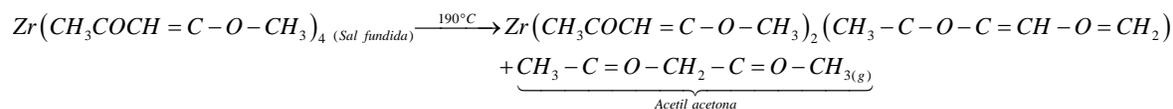
Figura 1. Molécula del acetil acetonato de zirconia

Esparza 2003<sup>8</sup>, reporta las siguientes reacciones químicas:

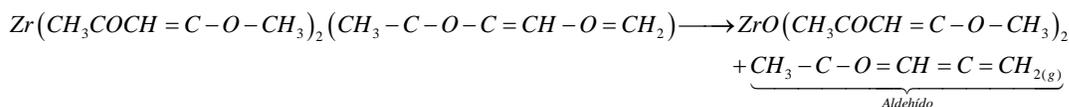
Reacción 1



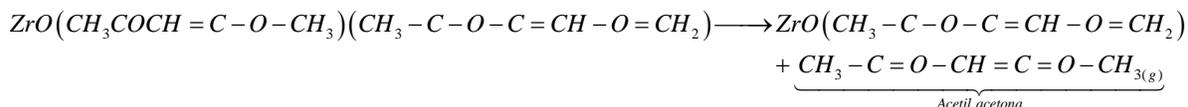
Reacción 2



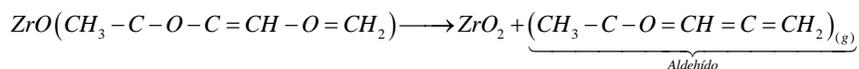
Reacción 3



Reacción 4



Reacción 5



En las Reacciones hay desprendimiento de moléculas de compuestos gaseosos (aldehídos y acetil acetona) que se registran en el análisis de DSC-TGA, Figura 2. Con el objetivo de identificar éstas pérdidas de peso, debidas a la liberación de los compuestos gaseosos, se llevaron a cabo los cálculos estequiométricos pertinentes, obteniendo los resultados resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Pérdidas de peso en el TGA del acetil acetato de zirconio con sus rangos de temperatura.

Reacción	Cálculo estequiométrico de pérdida (%)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	% Pérdida de Peso de cada sección	% Pérdida de Peso Total
1, 2 y 3	<b>36.42</b>	160	257	<b>36.45</b>	40
4	<b>19.92</b>	257	456	<b>19.77</b>	59.85
5	<b>16.5 (24.78 de ZrO<sub>2</sub>)</b>	456	555	<b>16.44</b>	76.29 (23.7% residuo)

El cálculo estequiométrico del residuo (ZrO<sub>2</sub>) de la reacción 5 corresponde con el residuo de la Figura 2 de 23.7%. Debido a estos cálculos y al análisis de difracción de rayos X (Figura 3), se valida la formación del óxido de zirconio. Las primeras tres reacciones se reducen a una sola pérdida de peso y con el objeto de simplificar la cinética de descomposición del óxido de zirconio, se propone estudiar la descomposición del acetil acetato de zirconio con las tres pérdidas de peso.

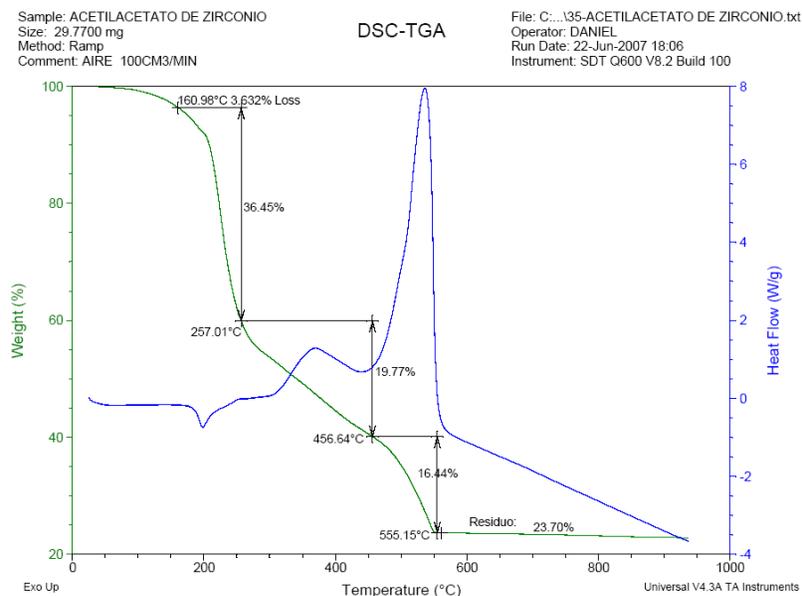


Figura 2. Pérdidas de peso del termo-análisis del Acetil acetato de zirconio.

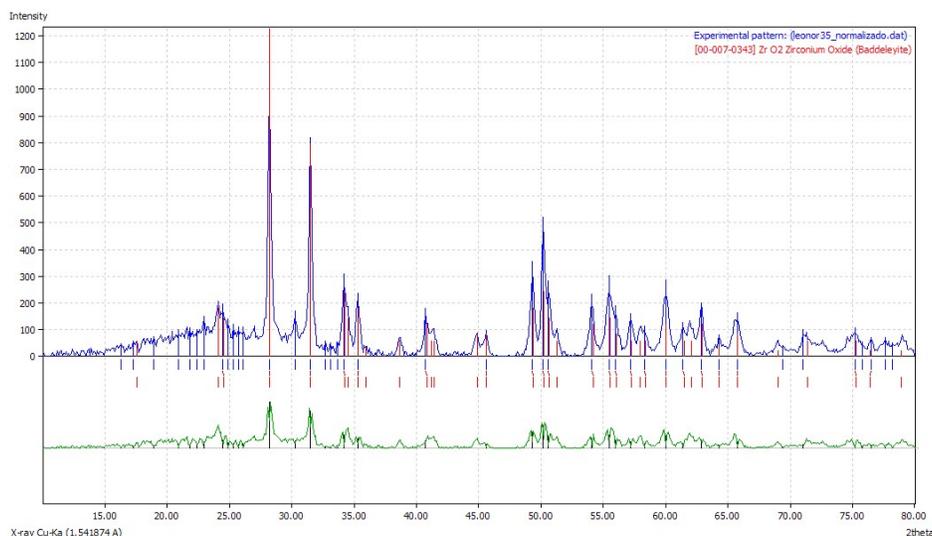
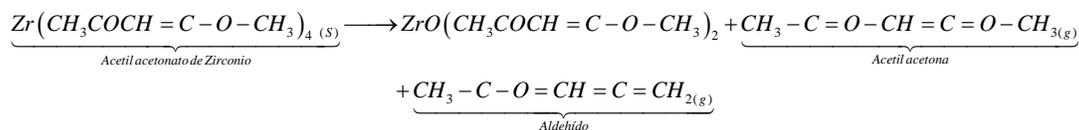
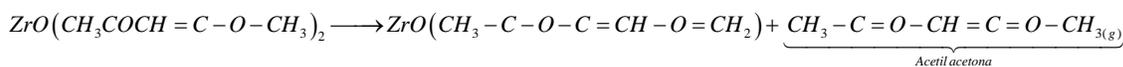


Figura 3. Difracción de Rayos X del residuo sólido del DSC-TGA del acetil acetato de zirconio.

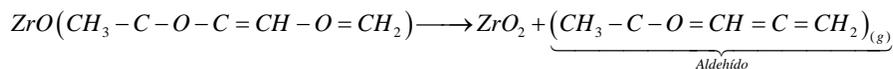
#### Primera Pérdida de Peso



#### Segunda Pérdida de Peso



#### Tercera Pérdida de Peso



#### Estudio del acetato de sodio

El acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ha sido estudiado por Judd<sup>9</sup> mediante análisis termogravimétrico. El punto de descomposición está en 324 °C y su producto gaseoso de descomposición es acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) principalmente. Con la metodología aplicada al acetil acetato de zirconio se llevó a cabo el termo-análisis (DSC-TGA) de una sal sólida de acetato de sodio (sigma-aldrich) con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min hasta 950 °C. Las observaciones más importantes de la Figura 4 son:

- Hasta los 200 °C hay una pérdida de peso de ~1.8% debida a la pérdida de la humedad del reactivo.
- En ~327 °C funde el reactivo, primer proceso endotérmico (caída en el flujo de calor).

- Entre ~327 °C y ~556 °C se pierde ~35% en peso, además el flujo de calor registra procesos exotérmicos y endotérmicos.
- Finalmente, se vuelve a registrar un cambio endotérmico hasta los ~851 °C en un proceso endotérmico.
- El residuo sólido consta del 56.19% del reactivo sólido inicial.

Basándose en el termo-análisis y en la literatura, se propone la siguiente reacción de descomposición:



Para comprobar esta reacción se llevó a cabo el cálculos estequiométricos para la acetona, que da 35.01 g que corresponde a la pérdida de peso de la Figura 4. El carbonato de sodio funde a aproximadamente 851 °C<sup>10</sup>, lo que corresponde a la pérdida endotérmica del flujo de calor. Además, La literatura reporta que el carbonato de sodio se descompone a aproximadamente 1000 °C liberándose dióxido de carbono. La última pérdida de peso de la Figura 4 de 6.45% se debe al inicio de la descomposición del carbonato de sodio. En la Figura 5 se confirma la presencia del carbonato de sodio mediante una difracción de rayos X.

Tabla 2. Pérdida de Peso del acetato de sodio debido a la descomposición térmica.

Reacción	Punto de inicial (°C)	Punto final (°C)	% Pérdida de Peso de cada sección	%Pérdida de Peso Total
1	327	556	35.06	37.45

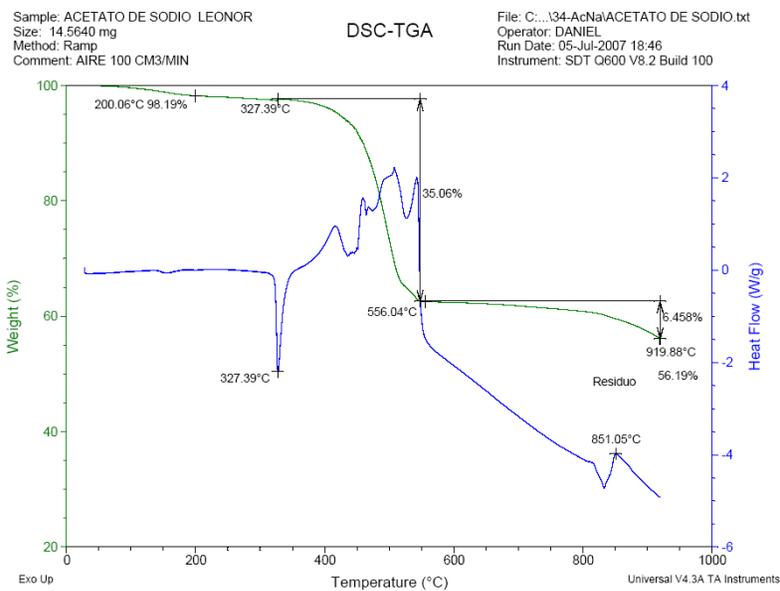


Figura 4. Termo-análisis del acetato de sodio.

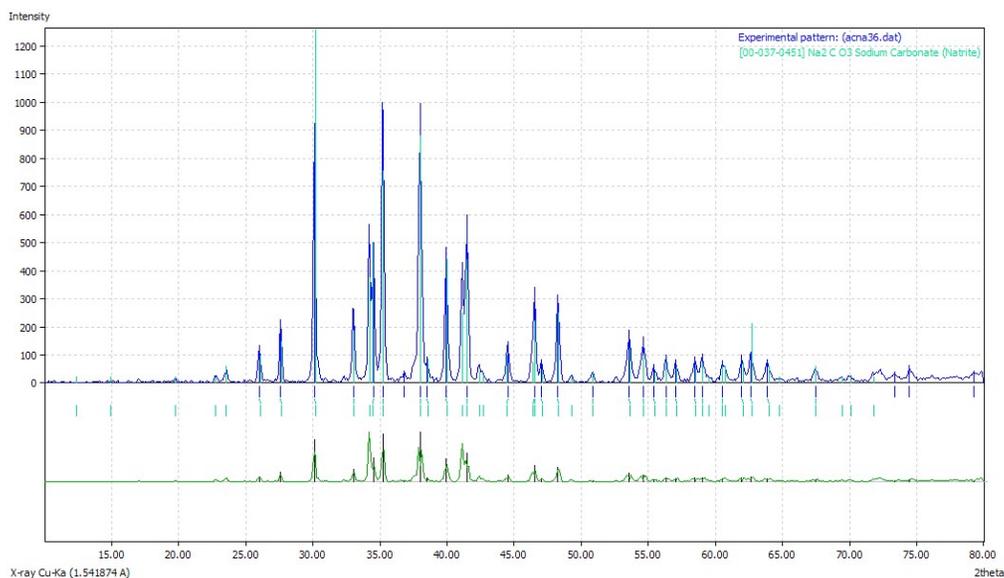


Figura 5. Patrón de difracción de Rayos X del residuo sólido del acetato de sodio, presencia del Carbonato de sodio.

Estudio de la mezcla estequiométrica del acetilacetato de zirconio y el acetato de sodio

En la Figura 6 se muestra el termo-análisis de la mezcla estequiométrica de reactivos (L3, línea semi-punteada de color rojo) y los rangos de temperatura de cada paso de las reacciones de descomposición de cada reactivo. Las temperaturas marcadas en azul son del acetil acetonato de zirconio y las marcadas en verde son las del acetato de sodio.

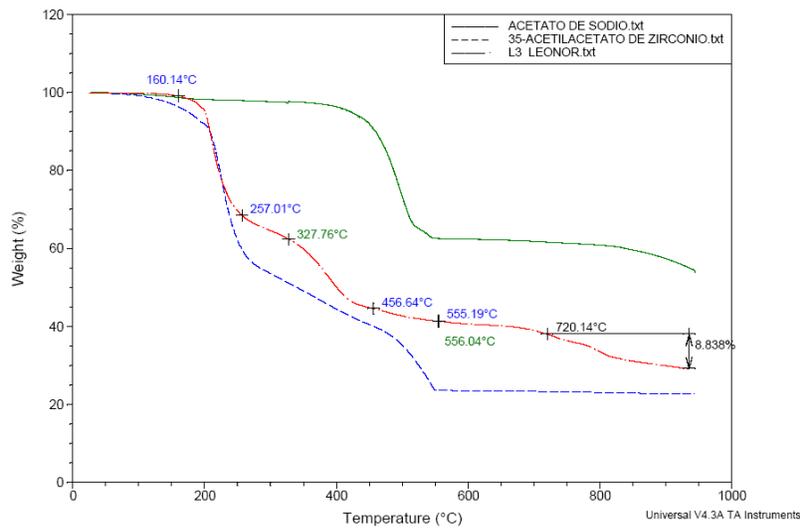


Figura 6. Comparación de los termo-análisis de los reactivos separados (acetato de sodio y acetil acetonato de zirconio) y la mezcla estequiométrica de ellos (L3).

A ~556 °C se tendría el dióxido de zirconio y el carbonato de sodio. En la Figura 7, en el flujo de calor, se puede observar que las últimas transformaciones suceden a partir de los ~607 °C.

- ~720 °C proceso exotérmico
- ~810 y ~850 °C procesos endotérmicos

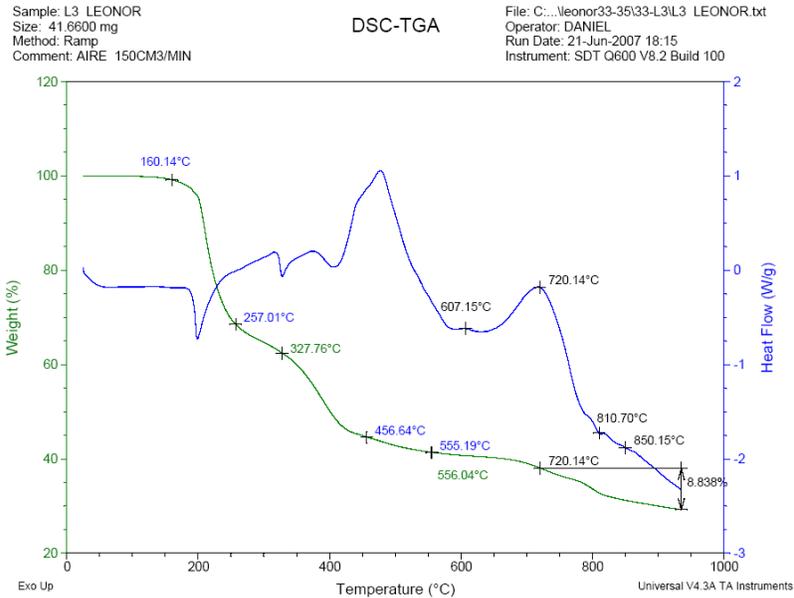
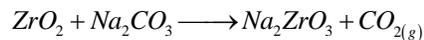


Figura 7. Termo-análisis de la mezcla estequiométrica de acetato de sodio y acetyl acetonato de zirconio.

Estas últimas transformaciones se deben a la formación del zirconato de sodio a partir del dióxido de zirconio y del carbonato de sodio mediante el siguiente mecanismo.



Calculando la pérdida en peso de la molécula de dióxido de carbono a partir del residuo sólido del dióxido de zirconio (obtenido del termo-análisis del acetyl acetonato de zirconio) tenemos 8.84 g de  $\text{CO}_2$ . Éste residuo sólido corresponde a la última pérdida señalada en el termo-análisis de la mezcla estequiométrica (L3), Figura 7, entre las temperaturas de ~720 y ~950 °C. En la Figura 8 se resumen las 3 pérdidas de peso que dan a lugar la formación del zirconato de sodio.

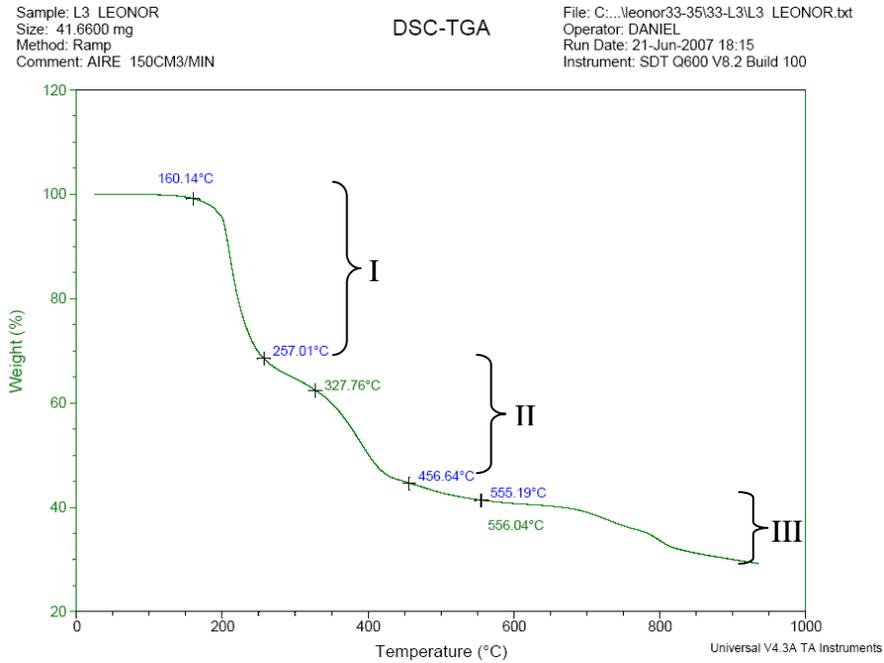


Figura 8. Tres pérdidas de peso del termo-análisis de la mezcla estequiométrica de acetato de sodio y acetyl acetato de zirconio.

En la Figura 9 se muestra el patrón de difracción de rayos X para el residuo sólido del análisis térmico del acetyl acetato de sodio, donde se observa la presencia del zirconato de sodio.

#### Determinación de los parámetros de Arrhenius

La descomposición térmica a menudo sigue el modelo cinético de Arrhenius<sup>11</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \left[ Z \exp \frac{-E_a}{RT} \right] \quad (1)$$

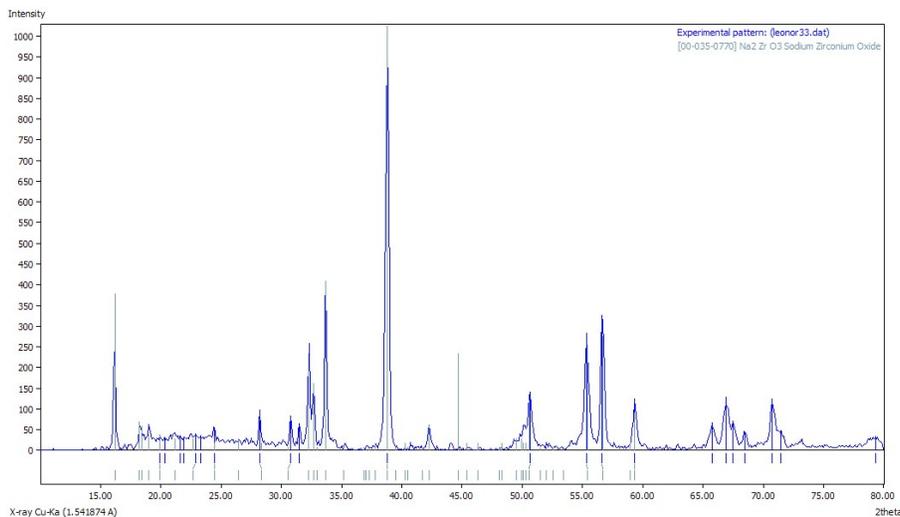


Figura 9. Difracción de Rayos X del residuo sólido del acetyl acetato de zirconio.

En la Ecuación (1) tenemos:

$\alpha$  : Fracción de pérdida de peso

$f(\alpha)$  : Función de  $\alpha$  no dependiente de T

Z : factor pre-exponencial

$E_a$ : energía de activación

R: constante de los gases ideales

t: tiempo

T: temperatura

A una velocidad constante de calentamiento:  $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \beta$

Donde,  $\beta$  es la velocidad de calentamiento. Flynn y Wall [12] dedujeron que la energía de activación tiene una pequeña desviación de la cinética estándar de Arrhenius tal que:

$$E_a = -\frac{R}{b} \frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2)$$

Donde:

$E_a$  : Energía de activación (J/mol)

R : Constante de los gases (8.314 J/(mol K))

T : Temperatura a conversión constante (K)

$\beta$  : Velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

$b$  : Constante

Y el factor pre-exponencial se calcula mediante:

$$\ln Z = \ln \left[ \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} \right] + Ea / RT \quad (3)$$

Donde  $\alpha$  : fracción de reacción

### 3. Resultados y discusión

Para determinar los parámetros de Arrhenius en cada pérdida de peso, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) a seis diferentes velocidades de calentamiento: 2, 5, 8, 10, 15 y 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Siguiendo la metodología para determinar la Energía de Activación y el factor pre-exponencial se grafica el logaritmo de la velocidad de calentamiento contra el inverso de la Temperatura para cada pérdida de peso seleccionada en las seis velocidades de calentamiento, la energía de activación se puede encontrar en la pendiente de la mejor línea ajustada. Este procedimiento se repite para las otras dos pérdidas de peso de la mezcla estequiométrica de reactivos. Después de realizar los cálculos en la Tabla 4 se muestran los parámetros de Arrhenius para cada pérdida de peso.

Tabla 4. Parámetros de Arrhenius calculados a partir de los TGA de la mezcla estequiométrica de reactivos.

# Pérdida de Peso	Rango de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$Ea$ (kJ-mol)	$Z$
1	160.14 – 257	233	$4.9 \times 10^{22}$
2	257.01 – 456.64	223	$5.39 \times 10^{17}$
3	456.64 – 950	321	$1.47 \times 10^{15}$

#### Simulación numérica de la cinética de formación del zirconato de sodio

Con: las reacciones de descomposición y formación del zirconato de sodio y los parámetros de Arrhenius, se ingresan al paquete computacional COMSOL obteniéndose la solución numérica de la cinética química.

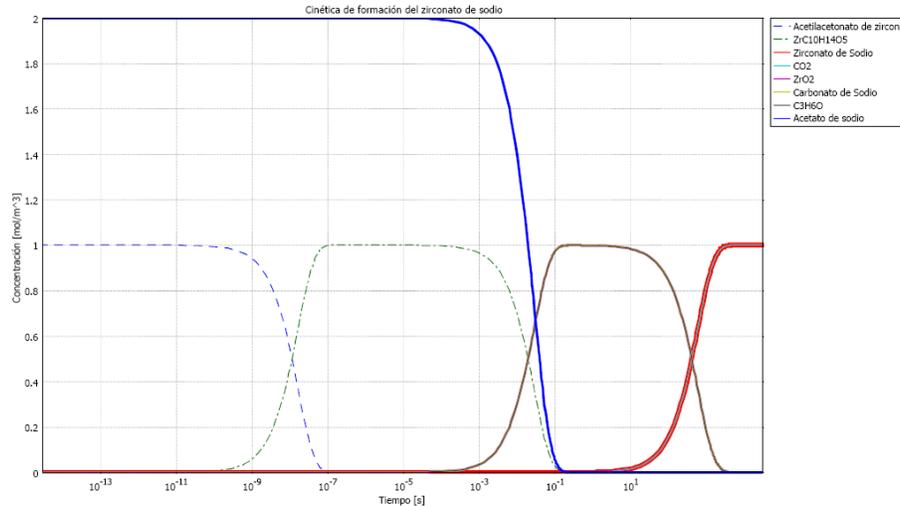


Figura 10. Comportamiento de la cinética de reacción química para la formación del zirconato de sodio.

En la Figura 10 se muestra la solución numérica del comportamiento de la cinética de formación del zirconato de sodio. Éste modelo está formado por los parámetros de Arrhenius (parámetros cinéticos) calculados con la metodología del TGA ya descrita y como datos de entrada se ingresan las concentraciones iniciales de acetilacetato de zirconio ( $1 \text{ mol/m}^3$ ) y acetato de sodio ( $2 \text{ mol/m}^3$ ), además de la temperatura a la que se desea observar el comportamiento, en este caso es de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se puede observar como la descomposición de los reactivos van formando los productos secundarios y éstos a su vez se descomponen hasta obtenerse el zirconato de sodio. Las primeras reacciones de descomposición térmicas del acetil acetato de zirconio y acetato de sodio son rápidas en comparación a la formación del zirconato de sodio. Las primeras se realizan en fracciones de segundo mientras que la formación de zirconato de sodio es lenta, ver Figura 11.

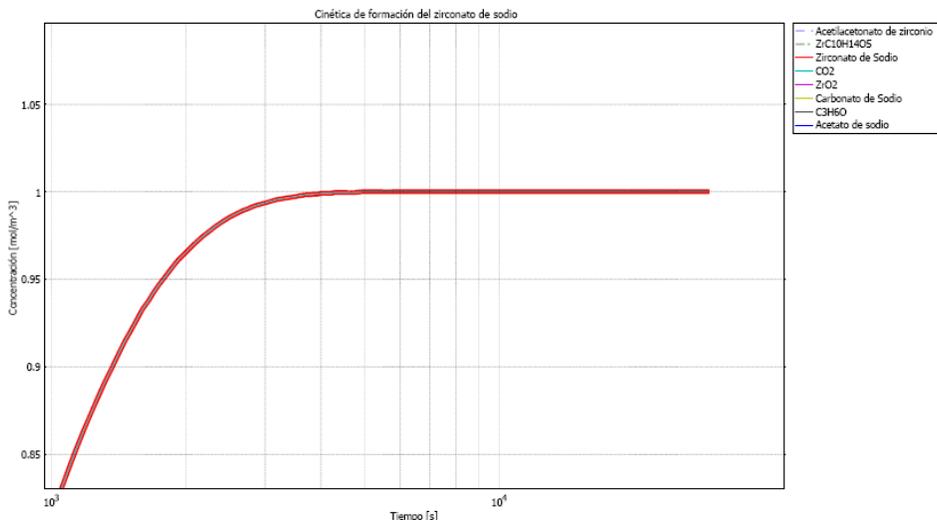


Figura 11. Ampliación a la parte final de la formación del zirconato de sodio, tiempo aproximado de formación: 4000 s, a una temperatura de 900 °C

#### 4. Conclusiones

Es factible la formación de zirconato de sodio a partir de las descomposiciones térmicas de los reactivos sólidos: acetyl acetato de zirconio y acetato de sodio.

Las velocidades de descomposición térmica de los reactivos son más rápidas que la formación del zirconato de sodio, sin embargo a temperaturas mayores se incrementan ambas velocidades reduciendo el tiempo de formación del zirconato de sodio.

La solución numérica de la cinética de formación del zirconato de sodio acoplada al modelo de transferencia de calor y masa en la micro-gota de aerosol para un proceso de aspersión pirolítica puede llegar a ser una herramienta importante para predecir la evolución de la reacción química durante sus transformaciones en el horno de aspersión pirolítica.

#### 6. Referencias

<sup>1</sup> Kikuo Okuyama, I. Wuled Lenggoro (2003). Preparation of nanoparticles via spray route. Chemical Engineering Science Vol. 58, pp 537-547.

- <sup>2</sup> V. Jokanovic, Dj. Janackovic, P. Spasic, D. Uskokovic (1999). Modeling of nanostructural design of ultrafine mullite powder particles obtained by ultrasonic spray pyrolysis. NanoStructured Materials, Vol. 12, pp. 349-352.
- <sup>3</sup> V. Jokanovic, A.M. Spasic, D. Uskokovic (2004). Designing of nanostructured hollow TiO<sub>2</sub> spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis. Journal of Colloid and Interface Science 278, pp. 342-352.
- <sup>4</sup> I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden, K. Okuyama (2000). An Experimental and Modeling Investigation of Particle Production by Spray Pyrolysis Using A Laminar Flow Aerosol Reactor. Journal of Material Research, 15 (3), 733-743.
- <sup>5</sup> Cortés P. L. and Díaz D. A. Modeling and simulation of nanoparticles formation by spray pyrolysis process. Presentation at Ninth Pan American Congress of Applied Mechanics/ 5 January 2006, Mérida, Yucatán/ Fluid Mechanics II.
- <sup>6</sup> P.S. Gill, S.R. Sauerbrunn and B.S. Crowe, J. Therm. Anal., 38, 255-266 (1992).
- <sup>7</sup> Comsol Reaction Engineering Lab; User's Guide; Version 1.0
- <sup>8</sup> Esparza P. H. Obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio estabilizados con calcio mediante el proceso de dispersión pirolítica. Tesis para obtener grado de Doctorado. 2003.
- <sup>9</sup> Judd M. D., Plunkett B. A., Pope M. I., The thermal decomposition of calcium, sodium, silver and copper (II) acetates. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 6, Num. 5, páginas 555 – 563. 1974.
- <sup>10</sup> BASF AKtiengesellschaft. Inorganic bases and acids. [www.inorganics.basf.com](http://www.inorganics.basf.com)
- <sup>11</sup> TA-125. Estimation of Polymer Lifetime by TGA Decomposition Kinetics, Thermal Analysis Application Brief. TA Instruments
- <sup>12</sup> Flynn J. H. y Wall L. A. Wall, Polym. Lett., B4, 323 (1966).