





**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S.C.  
POSGRADO**

**Método de Síntesis Alternativo, Estudio Cinético y  
Modelación de la Absorción de CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**

**Tesis que como requisito para obtener el grado de  
Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental presenta:**

**Ing. Diana Barraza Jiménez**

**Director de Tesis: Dr. Alejandro López Ortiz  
Co-Director de Tesis: M. en C. Virginia Hidolina Collins Martínez**

**Chihuahua, Chih., Julio de 2005**

## **Dedicatoria**

Esta tesis la dedico a quienes con su amor y apoyo formaron parte fundamental en el desarrollo de la misma...

A mis padres Cosme y Francisca, quienes me han mostrado con tanto amor, valores como el espíritu de superación, logrando sembrar en mí, la semilla del trabajo que hoy permite ampliar mis horizontes.

Mis hermanos, Adrián y Paco, quienes comenzaron el camino de la ingeniería...son un ejemplo a seguir.

Con amor, para mi esposo Alberto, por permitirme con su motivación y comprensión dar un paso más adelante en mi carrera profesional.

A mi amada hija Ruth, a quien quizá sin saberlo ella misma, me ha otorgado todo este tiempo de estudios, algunas veces acompañándome en mis aventuras científicas, espero y pueda encender en tu alma, la inquietud por la investigación...gracias por darme la fuerza que me impulsa a ser mejor cada día.

## **Agradecimientos**

Primeramente, agradezco a Dios, por concederme el privilegio de la vida del cual he obtenido tantos retos y enseñanzas.

A mis directores de Tesis; Dr. Alejandro López y Dra. Virginia Collins gracias por confiar en mí, al compartir su conocimiento.

Al comité de tesis, gracias por su revisión de este trabajo, ellos fueron: Dr. Guillermo González, Dr. Germán Cuevas, M. en C. Elpidio Zárate.

Agradezco al personal técnico que colaboró en la caracterización de los materiales para la realización de este trabajo, M. en C. Daniel Lardizábal de TGA, M. en .C Enrique Torres Moye de DRX, Ing. Wilber Antúnez de microscopía y quien además es un excelente amigo.

A todos aquellos profesores quienes impartieron curso durante mis estudios de maestría; Dra. María Elena Montero, Dr. Antonino Pérez, Dr. Arturo Kerr, Dr. Eduardo Herrera, Dra. Luisa Manzanares, Dr. Ignacio Martín, Dr. Alejandro López y Dra. Virginia Collins.

Compañeros y amigos que, de alguna manera, hicieron más amena mi estancia durante el desarrollo de esta tesis; M. en C. Manuel Román estimado amigo desde la licenciatura, M. en C. Raúl Sandoval, Ing. Vanessa Guzmán, Ing. Miguel Ángel Escobedo Bretado a quienes conocí en este camino de aprendizajes.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo a través de la beca para la realización de estudios de Maestría en Ciencia Y Tecnología Ambiental.

# ÍNDICE

Índice de Figuras .....	1
Índice de Tablas .....	3
Resumen .....	4
Abstract.....	5
<b>1. Introducción.....</b>	<b>6</b>
1.1 <i>Impacto Ambiental del CO<sub>2</sub></i> .....	6
1.2 <i>Fuentes Renovables de Energía</i> .....	6
1.3 <i>Tecnologías de Separación de CO<sub>2</sub></i> .....	7
1.4 <i>Procesos que se Benefician con la Absorción de CO<sub>2</sub> mediante un Sólido Inorgánico</i> .....	10
1.4.1 <i>Reformación de Metano Mejorada por Absorción de CO<sub>2</sub> para Producción de Hidrógeno</i> .....	11
1.4.2 <i>Gasificación Integrada de Ciclo Combinado (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)</i> .....	13
1.4.3 <i>Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)</i> .....	14
1.5 <i>Opciones de Utilización del CO<sub>2</sub> Capturado</i> .....	16
1.6 <i>Aceptores o Absorbentes de CO<sub>2</sub> Basados en Sólidos</i> .....	17
1.6.1 <i>Clasificación de Absorbentes Sólidos de CO<sub>2</sub></i> .....	18
1.6.1.1 <i>Absorbentes de CO<sub>2</sub> a Baja Temperatura</i> .....	18
1.6.1.2 <i>Absorbentes de CO<sub>2</sub> a Alta Temperatura</i> .....	18
<b>2. Objetivo .....</b>	<b>21</b>
<b>3. Análisis Termodinámico .....</b>	<b>22</b>
3.1 <i>Análisis Termodinámico del Método Convencional -Reacción en Estado Sólido-</i> .....	22
3.2 <i>Análisis Termodinámico del Método Propuesto -Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos-</i> .....	23
<b>4. Procedimiento Experimental, Aparatos y Equipo .....</b>	<b>24</b>
4.1 <i>Síntesis</i> .....	24
4.1.1 <i>Método de Reacción en Estado Sólido</i> .....	24
4.1.2 <i>Método de Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos</i> .....	24
4.2 <i>Caracterización</i> .....	25
4.3 <i>Evaluación como Absorbente</i> .....	25
<b>5. Resultados y Discusión de las Síntesis del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> .....</b>	<b>27</b>
5.1 <i>Fases Cristalinas</i> .....	27
5.2 <i>Área Superficial del Aceptor de CO<sub>2</sub></i> .....	27
5.3 <i>Distribución de Tamaño de Partícula del Aceptor</i> .....	28
5.4 <i>Morfología</i> .....	29
5.5 <i>Evaluación del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> como Absorbente de CO<sub>2</sub></i> .....	30
<b>6. Modelos Matemáticos Para Reacciones Heterogéneas.....</b>	<b>32</b>
6.1 <i>Tipos de Partículas Sólidas según su Comportamiento</i> .....	32
6.2 <i>Elección del Modelo</i> .....	33

6.2.1 Modelo de Grano.....	34
6.2.2 Modelo de Conversión Progresiva .....	34
6.2.3 Modelo de Núcleo sin Reaccionar.....	35
6.3 Modelo General con Gradientes Interfaciales e Intraparticulares.....	36
6.4 Obtención de la Cinética de Reacción. ....	42
<b>7. Experimentación Cinética.....</b>	<b>44</b>
7.1 Metodología .....	44
7.1.1 Obtención de Datos Experimentales.....	44
7.1.2 Selección del Flujo de Gas.....	45
7.2 El Método de Velocidades Iniciales.....	45
7.2.1 Obtención de la Velocidad de Reacción.....	45
7.2.2 Determinación de la Constante de Velocidad .....	46
7.2.3 Determinación del Orden de Reacción.....	46
7.2.4 Energía de Activación Aparente. ....	47
7.3 Resultados y Discusión de los Datos Experimentales de la Cinética de Reacción. ....	47
7.3.1 Efecto de la Temperatura.....	47
7.3.2 Efecto de la Concentración del Gas.....	48
7.3.3 Orden de Reacción .....	48
7.3.4 Constante de Velocidad .....	49
7.3.5 Energía de Activación Aparente.....	50
<b>8. Resultados y Discusión de la Modelación.....</b>	<b>52</b>
8.1 Determinación de los Coeficientes de Resistencias del Modelo .....	53
8.2 Determinación de la Constante de Velocidad Intrínseca y Coeficiente de Difusión .....	53
8.3 Energía de Activación Intrínseca.....	54
8.4 Energía de Activación Difusional.....	55
8.6 Modelo Matemático de la Absorción del CO <sub>2</sub> por el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	57
8.7 Paso Determinante de la Reacción.....	58
<b>9. Conclusiones.....</b>	<b>60</b>
<b>10. Trabajo a Futuro .....</b>	<b>62</b>
<b>11. Referencias.....</b>	<b>63</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.4 Contribución de las Fuentes de CO <sub>2</sub> .....	12
Figura 1.4.1a Diagrama del Proceso Tradicional de Reformación de Metano (SMR)...	13
Figura 1.4.1b Diagrama del Proceso de Reacción Mejorada por Sorción (SER).....	14
Figura 1.4.2 Gasificación Integrada de Ciclo Combinado.....	15
Figura 1.4.3 Celda de Combustible de Carbonato Fundido.....	16
Figura 3.1.1 Gráfica de Equilibrio de Energía Libre de Gibbs Reacción en Estado Sólido.....	23
Figura 3.1.2 Gráfica de Equilibrio de Energía Libre de Gibbs Suspensión Impregnada.....	24
Figura 4.1.2 Diagrama de Flujo del Procedimiento de Síntesis de Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos para la Obtención del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	25
Figura 5.1 Patrón de DRX para el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Sintetizado por los Diferentes Métodos...	27
Figura 5.3.1 Distribución de Tamaño de Partícula para el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Sintetizado por Reacción en Estado Sólido.....	28
Figura 5.3.2 Distribución de Tamaño de Partícula para el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Sintetizado por Suspensión Impregnada Mediante Hidróxidos.....	28
Figura 5.4 Imágenes de SEM para el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Sintetizado por (izquierda) Reacción en Estado Sólido y (derecha) Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos.....	29
Figura 5.5 Absorción de CO <sub>2</sub> del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Obtenido por Reacción en Estado Sólido y Suspensión Impregnada.....	30
Figura 6.1.1 Comportamiento del Absorbente sin Cambio en su Tamaño de Partícula.....	33
Figura 6.1.2. Comportamiento del Absorbente con Cambio en su Tamaño de Partícula.....	33
Figura 6.2.1 Representación Esquemática del Modelo de Grano.....	34
Figura 6.2.2. Representación del Modelo de Conversión Progresiva.....	34
Figura 6.2.3 Representación del Modelo de Núcleo sin Reaccionar.....	35
Figura 7.1.1 Presión Parcial de CO <sub>2</sub> vs Temperatura.....	44
Figura 7.2.1 Método de Velocidades Iniciales.....	46
Figura 7.3.1 Efecto de la Temperatura en la Cinética de Reacción a una misma Concentración de CO <sub>2</sub>	47

Figura 7.3.2 Efecto de la Concentración de CO <sub>2</sub> en la cinética de reacción a una misma temperatura.....	48
Figura 7.3.3 Determinación de la Constante de Velocidad.....	48
Figura 7.3.4 Determinación del Orden de Reacción.....	49
Figura 7.3.5 Energía de Activación Aparente.....	50
Figura 8.3 Energía de Activación Intrínseca.....	53
Figura 8.4 Energía de Activación Difusional.....	54
Figura 8.5 Comparación del Modelo con los Datos Experimentales.....	59
Figura 8.6.1 Paso Determinante de la Reacción.....	60
Figura 8.6.2 Comparación del Paso Determinante de la Reacción a las Diferentes Temperaturas de Reacción.....	60



## Índice de Tablas

Tabla 5.5 Comparativo de la Captura de CO <sub>2</sub> Mediante el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Obtenido por los Diferentes Métodos de Síntesis a Diferentes Tiempos.....	33
Tabla 7.1.1 Condiciones de Operación para Determinar la Cinética de Absorción de CO <sub>2</sub> .....	46
Tabla 7.4 Desviación Estándar, Error Estándar y Coeficiente de Determinación para los Ajustes de los Parámetros Cinéticos Obtenidos Mediante Regresión con Mínimos Cuadrados.....	52
Tabla 8.1 Resultados de los Coeficientes $S_r$ y $S_g$ Obtenidos por Optimización a partir de la Ecuación (6.3.26).....	54
Tabla 8.2 Resultados Obtenidos para la Constante de Velocidad Intrínseca Superficial y Coeficiente de Difusión.....	55
Tabla 8.5 Desviación Estándar, Error Estándar y Coeficiente de Correlación para los Ajustes de las Energía de Activación Intrínseca y Difusional Obtenidas Mediante Regresión con Mínimos Cuadrados	57

## Resumen

El efecto invernadero provoca un cambio climático negativo a nivel mundial, el CO<sub>2</sub> representa el gas invernadero mayoritario por lo que los niveles de este gas deben de ser estabilizados según se señala en el protocolo de Kyoto.

Existen tres opciones para estabilizar los niveles de CO<sub>2</sub>, entre ellas; la separación y secuestro de CO<sub>2</sub>. Dado que las estadísticas muestran que los procesos de generación de energía son los que producen la mayor cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> es necesario desarrollar aceptores o absorbentes de CO<sub>2</sub> que trabajen a altas temperaturas (400-800°C) haciendo más eficaces estos procesos y menos costosa la separación de este gas. Los primeros absorbentes de CO<sub>2</sub> aplicados en los procesos de generación de energía eran minerales carbonatados de origen natural presentando la desventaja de trabajar a temperaturas inferiores de 400°C.

Actualmente se están desarrollando absorbentes sintéticos basados en mezclas de óxidos; entre esta nueva generación de absorbentes se encuentra el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta una alta capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>, además de una gran estabilidad térmica. Este trabajo busca caracterizar el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tanto por el método convencional de síntesis (reacción en estado sólido), así como por un método alternativo propuesto (suspensión impregnada mediante hidróxidos), para con esto conocer las características estructurales óptimas de este absorbente, que puedan mejorar la sorción de CO<sub>2</sub>.

El método alternativo de síntesis consiste en mezclar los precursores, uno de los cuales se encuentra en solución acuosa en el otro que está en forma de suspensión sólida, los resultados de la caracterización (XRD, SEM), muestran el efecto en el tamaño de partícula del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, la evaluación de captura evaluados por TGA indican que la conversión es mayor para el absorbente sintetizado por el método alternativo (97.88%) con respecto a la conversión alcanzada por el absorbente sintetizado por el método convencional (94.95%), aunque con problemas difusionales causados por sinterización atribuida a la temperatura de calcinación (900°C) que se encuentra muy distante de la que se obtiene por el análisis termodinámico (80°C).

La cinética de la reacción sólido gas fue estudiada utilizando el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> obtenido por el método convencional para descartar problemas difusionales fuertes, a temperaturas de (500, 600 y 700°C) y concentraciones de CO<sub>2</sub> de (40, 60 y 80%), resultando una reacción de primer orden, con fuerte dependencia de la temperatura y una energía de activación aparente de 20.37 kcal/mol, sugiriendo que la reacción química es la que controla la cinética de la reacción.

En la modelación de los datos obtenidos por los termogramas se utilizó el modelo de núcleo sin reaccionar, aplicando la solución aproximada del modelo heterogéneo, mostrando un buen ajuste. Los coeficientes de reacción química y difusión fueron de primer orden con respecto a la concentración de CO<sub>2</sub> y la temperatura función de Arrhenius. La energía de activación intrínseca resultó de 23.52 kcal/mol, una energía de activación difusional de 7.67 kcal/mol confirmando estos valores que la reacción global es controlada por la reacción química.

## Abstract

Greenhouse effect is responsible for the negative effects in global climate change. CO<sub>2</sub> represents is the more important greenhouse gas so it is critical to it keep stabilized its levels according to Kyoto protocol.

There are three ways to stabilize CO<sub>2</sub> levels, among it is CO<sub>2</sub>, separation and sequestration. Since statistics show that energy generation processes produce the bigger amount of CO<sub>2</sub> emissions, it is needed to develop CO<sub>2</sub> acceptors and absorbents that can work at high temperatures (400-800 °C) to make these processes more efficient and less expensive to get the gas separation. First CO<sub>2</sub> absorbents applied in the energy generation processes were carbonated minerals obtained naturally but with the disadvantage of a working temperature below 400 °C.

Actually there are synthetic absorbents in developments based in oxide mixes; among these new absorbent generation is Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presents high CO<sub>2</sub> sorption capabilities and a great thermal stability. This work seeks to characterize Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> with both the conventional synthesis method (solid state reaction) as well as with and proposed alternative method (hydroxide impregnated suspension). These methodologies will allow us to know the optimum structural features for this absorbent and then attempt to improve its CO<sub>2</sub> sorption capabilities.

Alternative synthesis method consists on mixing the precursors, one of them is in aqueous solution within the other which is in solid suspension. Characterization results (XRD, SEM) show the effect in the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> particle size. Capture evaluation was evaluated with TGA and results indicate that conversion is bigger for the synthesized absorbent obtained from the alternative method (97.88%) when compared to the absorbent obtained with the conventional method (94.95%). A disadvantage was diffusion problems caused by sinterization which may be attributed to the calcination temperature (900 °C) considering this temperature is distant from the one obtained with the thermodynamic analysis (80 °C).

Cinetics of the solid gas reaction was studied using Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> obtained by the conventional method to discard diffusion problems, at temperatures (500, 600 y 700°C) and CO<sub>2</sub> concentrations of 40, 60 and 80%. This gave as result a first order reaction with strong dependence on temperature and an apparent activation energy of 20.37 kcal/mol which suggests that the kinetics is controlling the chemical reaction.

In the modelling process using data obtained with thermograms we used the non-reacting core model, applying the approximate solution of the heterogeneous model, and this shown a good fit. Chemical reaction coefficients and diffusion were first order with respect to CO<sub>2</sub> concentration and Arrhenius function temperature. Intrinsic activation energy was 23.52 kcal/mol, with a diffusional activation energy of 7.67 kcal/mol. This results confirm that the global reaction is controlled by the reaction kinetics.

# 1. Introducción

## 1.1 Impacto Ambiental del CO<sub>2</sub>

Los gases que producen el efecto invernadero causan que la radiación infrarroja del sol se retenga en el ambiente. Esto ocasiona el calentamiento de la superficie de la Tierra y la parte inferior de la atmósfera provocando un efecto de cambio climático global que pone en amenaza la vida. Desde principios del siglo XX hasta nuestros días, la temperatura se ha incrementado en 0.5 °C a los niveles de 1990.

El gas invernadero más importante -el dióxido de carbono- en un 75% procede de la quema de los combustibles fósiles. (El CO<sub>2</sub> constituye el 80% de todas las emisiones contaminantes), se estima que en los próximos 10 años las emisiones aumentarán, en los países industrializados, en un 17% a pesar de los compromisos por reducirlos. Los países que firmaron el protocolo de Kyoto se comprometieron para el año 2012, a reducir estas emisiones en una media de 5.2 % respecto a los niveles de 1990 [1].

La economía mundial en el presente, se basa en la quema de combustibles fósiles para producir energía comercial. De la energía disponible, los combustibles fósiles generan aproximadamente el 80%, las fuentes renovables producen 13 % y el 7 % restante proviene de energía nuclear.

## 1.2 Fuentes Renovables de Energía.

Una de las mejores opciones para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> del sector energético es utilizar fuentes de energía no fósil las cuales son clasificadas como renovables [2]. Estas fuentes poseen como ventajas comunes que son confiables, inagotables y se generan a partir de combustibles de libre acceso y gratuitos tales como el viento, la radiación solar, la biomasa y las corrientes de agua.

**Biocombustibles**, es la más importante fuente de energía renovable con un 10% o más del total de la energía primaria. La principal desventaja que presenta esta opción es la enorme cantidad de áreas necesarias para producir suficientes cantidades de biocombustibles para reemplazar una parte sustancial de los combustibles fósiles. Esta falta de tierra principalmente se refleja en el conflicto con otros usos de la tierra, tales como producción de alimentos, habitats naturales, etc [2].

**Hidroenergía**, es la segunda energía de origen renovable más importante, con aproximadamente 2% del total de la energía primaria. Sin embargo, presenta la desventaja de que muchos sitios disponibles para este fin son inconvenientes ya que pueden implicar inundación de áreas pobladas y disturbios ambientales [2].

**Energía eólica**, provee un 0.02% de la energía total en el presente, pero está incrementando rápidamente. La principal desventaja de los parques eólicos estriba en el impacto ambiental por su disposición de áreas y modificación considerable en el paisaje natural, además de su posible agresión a la fauna por los potenciales accidentes con las aves [2].

**Energía solar**, tiene un gran potencial, pero desafortunadamente, ambas térmica y energía solar fotovoltaica presentan la desventaja tener un desarrollo tecnológico insuficiente (almacenamiento de la energía, calidad y eficiencia de materiales) y altos costos de instalación, además de apoyos insuficientes para su investigación. Se espera que en un futuro próximo se pueda obtener reducciones de costo para la generación de este tipo de energía [2].

**Energía nuclear**, es posiblemente una de las fuentes energéticas más controvertidas, debido a la naturaleza de los materiales que utiliza y las consecuencias de largo plazo que han dejado algunos accidentes. Actualmente contribuye con el 7% de la energía total primaria. Su desventaja son los eminentes peligros que conlleva esta fuente de energía, entre los más importantes se encuentran la radiación, el constante riesgo de una posible explosión nuclear, así como la disposición de los desechos radioactivos. Estos peligros, podrían llegar a tener una gran repercusión en el medio ambiente y en los seres vivos si son liberados a la atmósfera, o vertidos sobre el medio ambiente, llegando incluso a producir la muerte, y condenar a las generaciones venideras con mutaciones. De aquí que su futuro depende en gran medida de la aceptación pública y política [2].

De un análisis de ventajas y desventajas, de las fuentes de energía anteriores se puede decir que los combustibles fósiles seguirán representando la principal fuente de obtención de energía. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente la principal consecuencia que trae consigo la quema de combustibles fósiles es la emisión del CO<sub>2</sub>, que es el gas invernadero que contribuye en mayor cantidad al calentamiento global.

Actualmente existen tres opciones que están siendo exploradas para estabilizar los niveles de CO<sub>2</sub> (gas invernadero mayoritario) y así también estabilizar la temperatura global sin afectar severa y negativamente los estándares de vida: cambio a fuentes de energía menos dependientes de los combustibles fósiles, incrementando la eficiencia de los procesos de generación de energía y separación y secuestro de CO<sub>2</sub>.

### **1.3 Tecnologías de Separación de CO<sub>2</sub>**

Existen varios métodos para la captura de CO<sub>2</sub> entre los cuales se encuentran principalmente:

#### **Adsorción**

Las fuerzas intermoleculares entre los gases tales como el CO<sub>2</sub> y la superficie de ciertos materiales sólidos permiten la separación por adsorción. La adsorción selectiva de los gases depende de la temperatura, presión parcial, fuerzas superficiales y tamaño de poro del adsorbente, por lo que es por naturaleza un proceso inherentemente de origen físico [3].

Un proceso de adsorción consiste de dos pasos principales: adsorción y desorción. La factibilidad de la técnica es dictada por el paso de adsorción, donde el paso de desorción controla la viabilidad económica. La fuerte afinidad de un

adsorbente para la remoción de un compuesto no deseado de una mezcla gaseosa es esencial para un paso de adsorción efectivo. Sin embargo, lo más difícil es desorber la impureza gaseosa y es donde es consumida la más alta energía en la regenerabilidad del adsorbente para reutilizarlo en el siguiente ciclo de adsorción. En el proceso de adsorción por oscilación de presión el cual se efectúa por ciclos de alta y baja presión de operación (PSA por sus siglas en inglés), el adsorbente es regenerado reduciendo la presión. Otro proceso de adsorción es el de oscilación de la temperatura (TSA por sus siglas en inglés), donde el adsorbente es regenerado incrementando su temperatura.

La ventaja principal de la adsorción física por encima de la absorción química o física es que es simple y de operación eficiente de energía y regeneración, la cual puede ser alcanzada con la oscilación de la presión o su temperatura, o ambas para un proceso combinado. Los materiales de adsorción primarios son los tamices moleculares como la zeolita y el carbón activado.

La adsorción aún no es considerada atractiva para separaciones de CO<sub>2</sub> a gran escala ya que la capacidad y selectividad hacia el CO<sub>2</sub> de estos adsorbentes disponibles es baja. Sin embargo, este proceso puede ser útil en combinación con otras tecnologías de captura. Para incrementar el interés hacia esta tecnología es necesario el desarrollo de materiales como adsorbentes que posean gran capacidad y selectividad a capturar el CO<sub>2</sub> y que además puedan operar a altas temperaturas.

### **Criogénicos (Destilación a baja temperatura)**

El CO<sub>2</sub> puede ser separado de otros compuestos gaseosos a través de su enfriamiento y posterior condensación. La aplicación principal de este método es la purificación de corrientes gaseosas que contienen un alto porcentaje de CO<sub>2</sub> igual o mayor al 90%. En el presente, esta tecnología no ha podido ser aplicada en corrientes más diluidas de CO<sub>2</sub> como ocurre en el caso de una planta típica de generación de energía. Una desventaja es que el proceso requiere una cantidad de energía considerable, además del agua contenida en la corriente gaseosa la cual se condensa junto con el CO<sub>2</sub>, necesitando de un paso de separación posterior [3].

### **Membranas**

Una membrana es una barrera que permite la permeación selectiva y específica de un gas bajo condiciones apropiadas originando la permeación de un componente más rápido que otro, provocando la separación de estos. Estas pueden ser usadas para separar gases explotando las diferencias entre las interacciones físicas o químicas entre los gases y el material de membrana. Las diferencias permiten a uno de los componentes pasar velozmente a través de la membrana [3].

Entre las principales ventajas del proceso de membranas son: no requiere proceso de regeneración; los sistemas son compactos y ligeros por lo tanto fácilmente pueden ser posicionados horizontal o verticalmente lo que los hace disponibles para diferentes aplicaciones; tiene un diseño modular lo que hace

posible la optimización del proceso mediante la operación multi-pasos y tiene bajos requerimientos de mantenimiento porque no existen partes móviles en la unidad de membrana.

Una gran variedad de membranas de origen polimérico se encuentra disponible para la separación de CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas, principalmente de gas natural. Estas membranas selectivamente separan CO<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub>. La fuerza impulsora para llevar a cabo la separación es la presión diferencial que existe a través de la membrana. Para proveer la fuerza necesaria para la permeabilidad y el CO<sub>2</sub> sea separado, se requiere que el gas de alimentación haya sido sometido previamente a una considerable compresión.

Una de las desventajas que presenta esta tecnología, esta referida para el caso cuando un proceso se realiza a presiones altas, lo cual conlleva que la energía para llevar a cabo la compresión del gas sea significativamente alta. Además de que mediante este modo de operación no se alcanzan altos grados de separación.

### **Absorción**

La absorción es un proceso donde uno o más de los componentes de una mezcla de gases (absorbatos) se disuelven (absorción física) o reaccionan (absorción química) en o con una sustancia (absorbente) para separarlos de la mezcla [3]. Los procesos de absorción físicos y/o químicos son ampliamente usados en las industrias químicas del petróleo y gas natural para la separación de CO<sub>2</sub>.

### **Absorción Química**

En la absorción química por solventes, la capacidad de absorción depende en forma no-lineal con la presión parcial y es más alta a presiones bajas. A concentraciones que alcanzan casi la saturación del absorbente, la absorción decrece abruptamente. Grandes incrementos en la presión parcial del gas resultan en incrementos muy pequeños en la cantidad absorbida por el material [3]. De aquí que para llevar a cabo la regeneración del absorbente se requiere aumentar la temperatura del sistema lo que se podría traducir en costos más altos.

Los procesos de absorción químicos basados en aminas han sido usados comercialmente para la remoción de impurezas de gases ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) de corrientes de procesos gaseosos. En una operación de gas con absorción por aminas (comúnmente monoetanolamina MEA), la corriente gaseosa y la solución líquida de aminas son contactadas por un flujo a contracorriente en una torre de absorción. Convencionalmente el gas que será absorbido entra al sistema de absorción por la parte de inferior fluyendo de forma ascendente y llegando al domo de la columna de absorción por la cual entra el solvente fluyendo en forma descendente, de esta manera, el gas y el líquido se ponen en contacto. La dilución de la amina con agua es usada a fin de reducir la viscosidad del fluido de circulación. La solución de amina líquida conteniendo el gas absorbido fluye entonces a la unidad de regeneración, donde es calentada liberando los gases ácidos.

El absorbente rico en CO<sub>2</sub> es entonces bombeado dentro del sistema de desorción donde la temperatura se incrementa aproximadamente a 120 °C para liberar el CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> liberado es comprimido y el absorbente regenerado es reciclado al sistema de absorción en un proceso totalmente continuo. La mayoría de los sistemas de este tipo fueron desarrollados originalmente para la industria química y del petróleo y pueden alcanzar una recuperación de CO<sub>2</sub> de hasta el 98% con una pureza de más del 99%. En el presente, para las plantas de energía de carbón y gas el utilizar aminas en los sistemas de absorción para la captura de CO<sub>2</sub> se ha vuelto incosteable, ya que tienen grandes pérdidas de solventes y altos costos de operación.

### **Absorción Física**

En la absorción física la capacidad de absorción del material sigue inicialmente la ley de Henry y la dependencia sobre la presión parcial del gas es lineal, en la que la absorción ocurre a presiones parciales altas de CO<sub>2</sub> y bajas temperaturas [3].

Para la absorción física, el CO<sub>2</sub> es físicamente absorbido en un solvente, los solventes típicos son: dimetileter de glicol polietileno (procesos Selexol) y metanol frío (proceso Rectisol). Los solventes son entonces regenerados por reducción de presión.

La ventaja de este método es que requiere relativamente poca energía, pero la desventaja es que la presión parcial del CO<sub>2</sub> debe ser alta, además de que la capacidad de absorción del solvente es considerablemente más baja que aquella de los absorbentes químicos.

Las tecnologías descritas anteriormente (adsorción, criogénica y de membrana) por su principio de operación o por no existir suficiente desarrollo no pueden ser aplicadas con factibilidad a los procesos de generación de energía. Sin embargo, la absorción química a partir de aminas es el proceso más comúnmente usado en la industria para la remoción de CO<sub>2</sub>, pero con la desventaja de trabajar a temperaturas de no más de 300 °C lo que hace al proceso ineficiente.

Los procesos de separación de CO<sub>2</sub> a alta temperatura usando un absorbente sólido inorgánico es una de las vías más prometedoras para capturar el CO<sub>2</sub>.

### **1.4 Procesos que se Benefician con la Absorción de CO<sub>2</sub> mediante un Sólido Inorgánico**

En la Figura 1.4 se muestran las principales fuentes de CO<sub>2</sub> y sus porcentajes de contribución, en donde se puede observar que si se suman las contribuciones de emisiones de CO<sub>2</sub> por transporte, industrial y residencial y eléctrico se tiene que el 95% de las emisiones de CO<sub>2</sub> están relacionadas con la generación de energía. Esto conlleva la importancia de capturar el CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, por lo tanto algunos de los procesos que se ven beneficiados con la absorción de CO<sub>2</sub> en la generación de energía son:



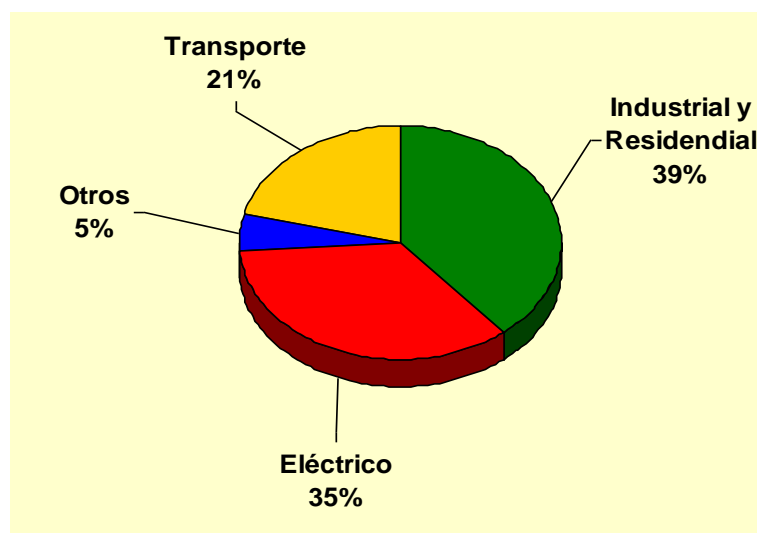


Figura 1.4 Contribución de las Fuentes de CO<sub>2</sub> [4]

#### 1.4.1 Reformación de Metano Mejorada por Absorción de CO<sub>2</sub> para Producción de Hidrógeno.

El hidrógeno es en la actualidad una importante materia prima para las industrias químicas y del petróleo y tiene un futuro significativo como combustible no contaminante DOE *Departamento de Energía de los Estados Unidos* [5]. El hidrógeno es el candidato ideal para reemplazar a los combustibles fósiles debido a que puede ser obtenido a través de recursos renovables y porque solo produce vapor de agua durante su combustión lo cual lo hace “no contaminante”.

De acuerdo con el DOE [6], el proceso más importante para la producción de hidrógeno a escala mundial es a través de la reformación de vapor (*Steam Reforming*) de hidrocarburos ligeros. 50% del hidrógeno producido proviene del vapor de agua cuando la alimentación consiste exclusivamente de metano (CH<sub>4</sub>). Este proceso de reformación de vapor de metano (SMR, por sus siglas en inglés) es más comúnmente usado para la producción de hidrógeno.

En este proceso se tiene una producción de CO<sub>2</sub> como subproducto principal. La Figura 1.4.1a muestra el proceso convencional de Reformación de Vapor del Metano (SMR).

Una modificación del proceso convencional SMR es el proceso de Reacción Mejorada por Sorción (*Sorption Enhanced Reaction, SER*) el cual consiste en incorporar un absorbente en el reformador para remover el CO<sub>2</sub> del gas producido. Modificando el equilibrio de reacción mediante este método se impulsa la reacción de reformación hacia la producción adicional de hidrógeno a temperaturas menores que en un reactor convencional SMR [7].

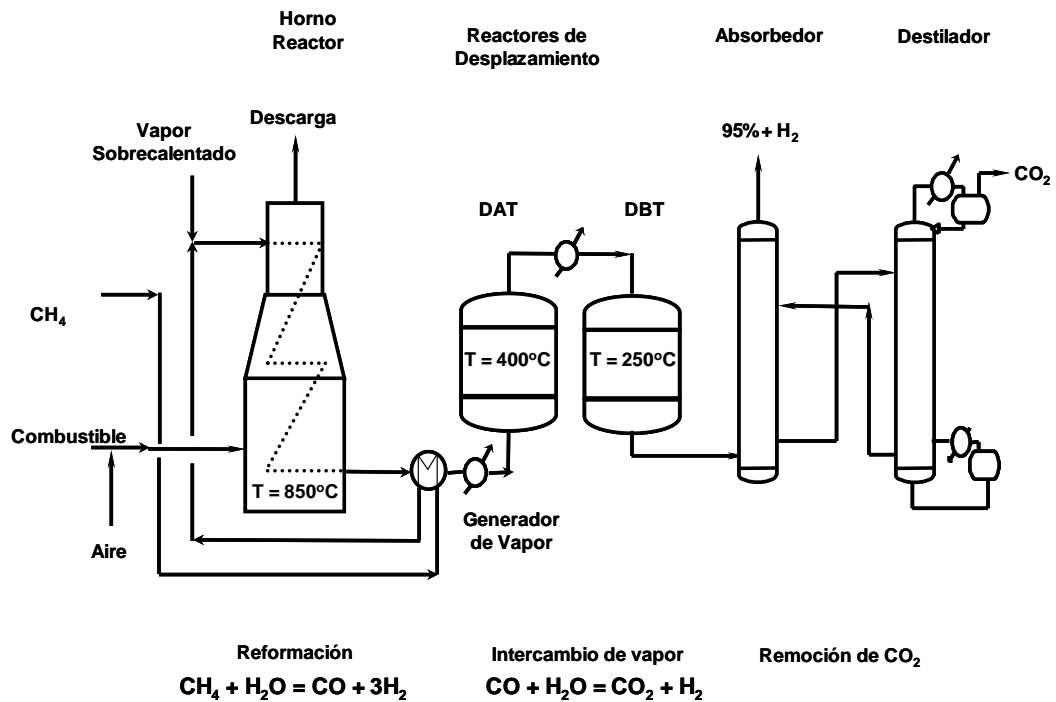
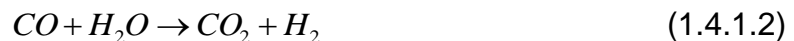


Figura 1.4.1a Diagrama del Proceso Tradicional de Reformación de Metano (SMR)

Las reacciones son las siguientes:



La primera reacción es endotérmica y representa la reformación, el calor necesario es aproximadamente igual a la suma de las reacciones (1.4.1.2) y (1.4.1.3) que son las reacciones de intercambio de vapor de agua y carbonatación respectivamente, las cuales desprenden el calor requerido por la reacción (1.4.1.1).

Aunque aún en etapa de investigación, la energía necesaria para la producción de hidrógeno a partir de esta modificación en el proceso se traduce en una disminución de 25-30%, en comparación con el proceso convencional SMR, principalmente debido a la disminución de los costos de capital y operación. Además, la captura de CO<sub>2</sub> en la etapa de reformación da como resultado una corriente de alta pureza de CO<sub>2</sub> en la etapa de regeneración del sorbente teniendo implicaciones interesantes en un mundo que pretende regular las emisiones de CO<sub>2</sub>.

El diagrama de flujo del proceso SER para la producción de hidrógeno mediante el uso de un absorbente de CO<sub>2</sub> es presentado en la Figura 1.4.1b

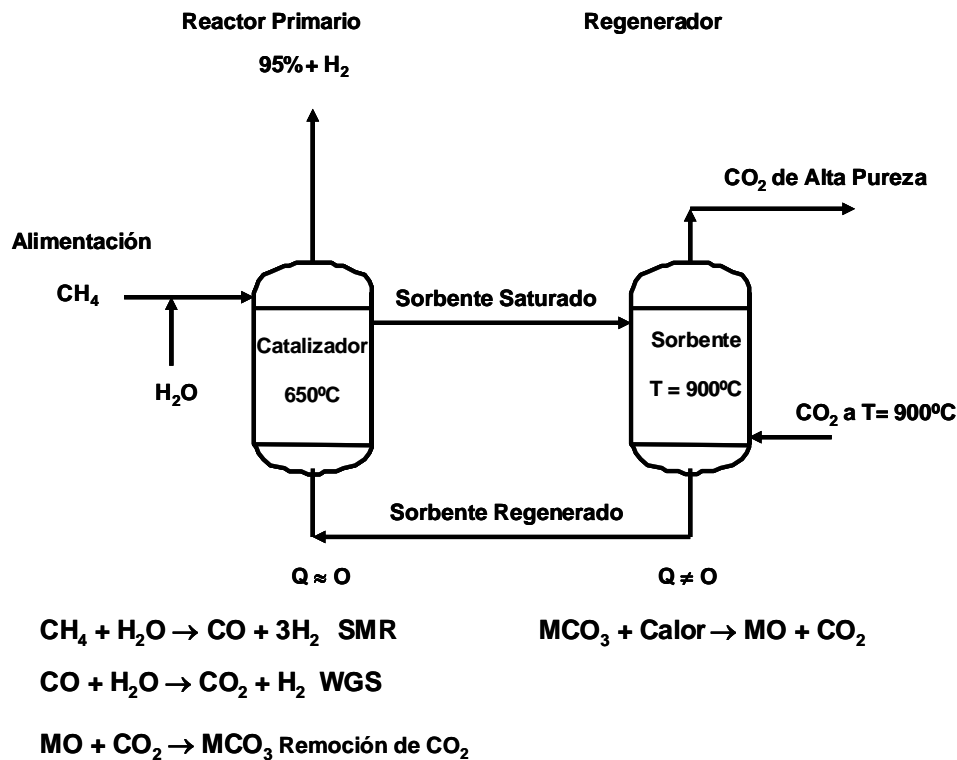


Figura 1.4.1b Diagrama del Proceso de Reacción Mejorada por Sorción (SER)

### 1.4.2 Gasificación Integrada de Ciclo Combinado (*Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC*)

El proceso de gasificación de carbón gasifica los componentes del carbón en gas de síntesis (syngas) compuesto principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno. Este gas de síntesis limpio puede ser usado como un combustible alternativo para generar electricidad o vapor. En la Figura 1.4.2 se presenta el proceso Texaco de gasificación de carbón. Un punto en contra al utilizar carbón o coque de petróleo es el hecho de que las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se incrementan con respecto a utilizar gas natural. Sin embargo, este inconveniente podría ser salvado con el empleo de la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> cada vez más eficiente y económica [8].

Los procesos avanzados de captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura aplicados en IGCC están basados en sorbentes secos regenerables que ofrecen ventajas atractivas por encima de los existentes a bajas temperaturas. El uso de metales alcalinos o alcalinotérreos para la captura de CO<sub>2</sub> ha sido previamente reportado en la literatura [9]. El CO<sub>2</sub> puede ser removido del flujo de gases por sorbentes basados en magnesio en el rango de temperatura de 350-550 °C bajo una presión de 10-50 bar. Estos rangos de temperatura y presión están muy cercanos a los procesos empleados en IGCC y reacción de desplazamiento del agua (*water-gas-shift*) [10].

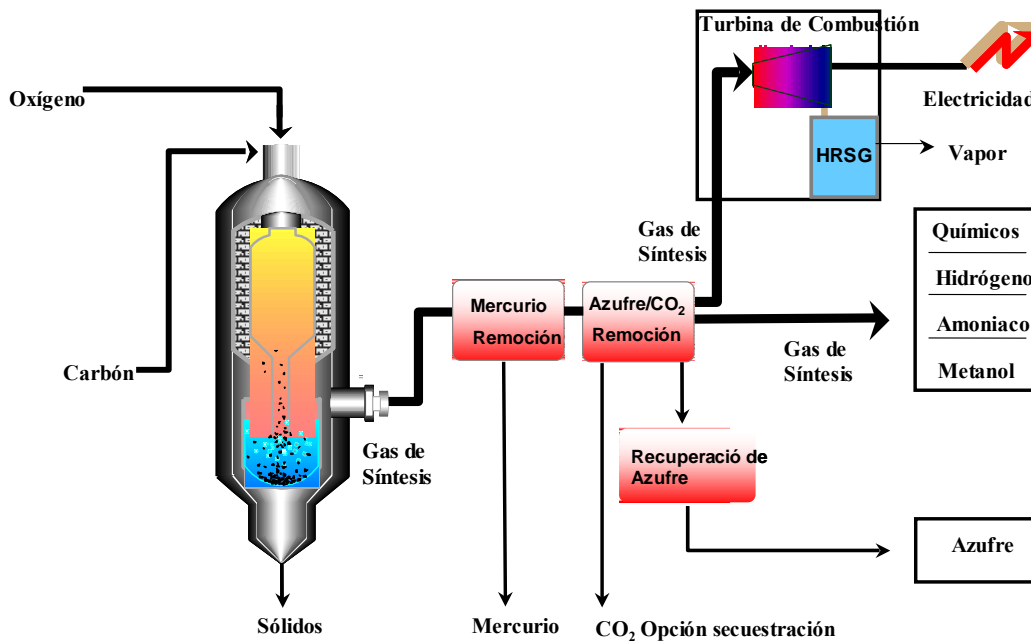


Figura 1.4.2 Gasificación Integrada de Ciclo Combinado

En los procesos cíclicos basados en óxido de magnesio, la absorción de  $\text{CO}_2$  es llevada a cabo a través de la carbonatación del óxido de magnesio a las condiciones del proceso IGCC. Después la regeneración del sorbente es efectuada por descomposición del carbonato ya sea por disminución de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  o por incremento de la temperatura y produciendo una corriente concentrada de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo se requiere en la actualidad de hacer tal proceso regenerativo, económicamente viable, altamente durable, reactivo y con sorbentes resistentes para minimizar las pérdidas por desgaste y la estructura del sorbente [9].

### 1.4.3 Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC*)

Las celdas de combustible generan energía eléctrica directamente a través de la reacción electroquímica de los combustibles tales como el gas natural, metanol o hidrógeno puro en dos electrodos separados por un electrolito [11]. Comparada con la producción de energía mediante turbinas y generadores, las celdas de combustible tienen características extraordinarias. Niveles de eficiencia eléctrica superiores al 60% pueden ser alcanzados y mantenidos y no existen emisiones dañinas excepto por bajas emisiones de dióxido de carbono. Las tecnologías de celdas de combustible desarrolladas hasta hoy difieren en la temperatura de operación desde ligeramente superiores a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . La mayoría de los grupos industriales involucrados se enfoca en cuatro tipos básicos y diferentes [11].

- Celda de combustible de electrolito de membrana polimérica (PEMFC),  $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC),  $160\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC),  $620\text{-}660\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC),  $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

La aplicación de captura de CO<sub>2</sub> en este campo, se centra en las (MCFC). Las MCFC tienen una mezcla fundida de carbonatos álcali Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como electrolito (Figura 1.4.3). Los electrodos de ambos están basados en níquel, el ánodo consiste de una mezcla níquel-cromo. El 10% del cromo es requerido para mantener la porosidad de la estructura del ánodo.

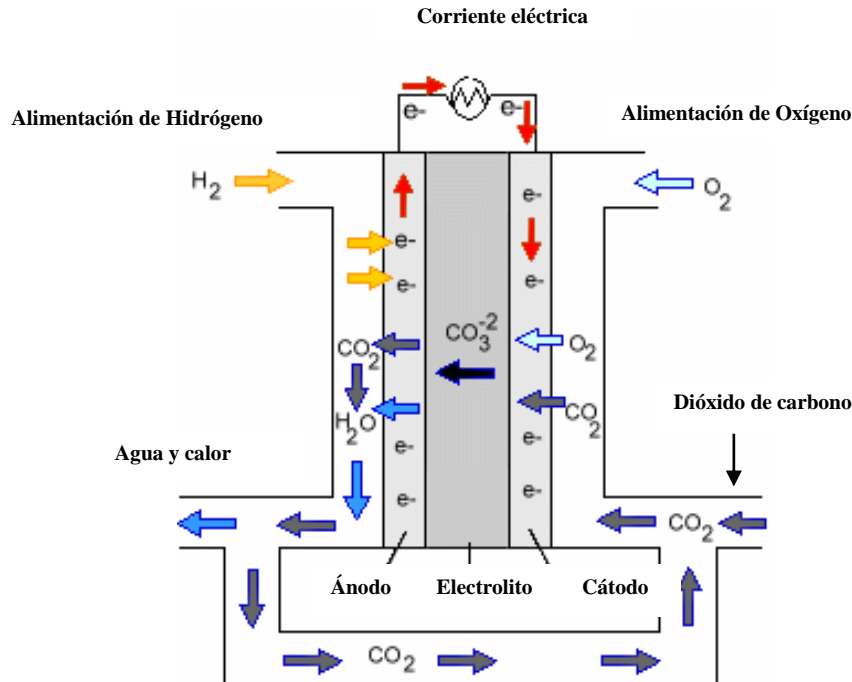
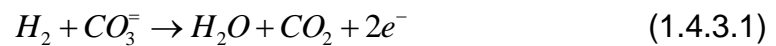


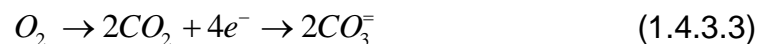
Figura 1.4.3 Celda de Combustible de Carbonato Fundido

Las reacciones que ocurren en una MCFC son

Reacción en el ánodo:



Reacción en el cátodo:



El proceso del ánodo involucra una reacción entre el hidrógeno y los iones carbonato del electrolito el cual produce agua y dióxido de carbono y después desprendiendo electrones. El proceso del cátodo combina oxígeno y CO<sub>2</sub> del flujo oxidante con electrones del cátodo para producir iones carbonato los cuales entran al electrolito. El CO<sub>2</sub> necesario para el flujo oxidante requiere un sistema para coleccionar el CO<sub>2</sub> del ánodo para posteriormente enviarlo a la corriente de alimentación del cátodo. Por lo que el uso de un aceptor de CO<sub>2</sub> en un rango de temperatura de 600-700°C sería ideal para ser usado con este fin, capturando y regenerando el CO<sub>2</sub> mediante ciclos de temperatura y presión parcial de CO<sub>2</sub> asegurarán un constante suministro de CO<sub>2</sub> en la MCFC y a su vez reducirán las emisiones de este gas invernadero mayoritario a la atmósfera.

## 1.5 Opciones de Utilización del CO<sub>2</sub> Capturado

Los procesos de captura de CO<sub>2</sub> basados en sólidos operan en un modo cíclico alternante absorción-regeneración. El absorbente es consumido y el CO<sub>2</sub> es capturado durante la fase de reacción de absorción. Este CO<sub>2</sub> es posteriormente liberado durante la etapa de regenerando CO<sub>2</sub> de alta pureza, por tanto el uso de aceptores tiene la ventaja de poderse utilizar en diferentes procesos [12], entre los que se pueden mencionar:

**Recuperación Mejorada del Petróleo (*Enhanced Oil Recovery, EOR*)** EOR es una técnica en la cual el CO<sub>2</sub> es inyectado en el interior de un campo operacional de petróleo, donde se mezcla con el petróleo crudo. Esto ayuda a mantener la presión en el yacimiento y la velocidad de extracción de petróleo. El ingreso extra acumulado a través de la venta del petróleo adicional producido, ayuda a bajar los costos de inyección de CO<sub>2</sub>. Una considerable cantidad de CO<sub>2</sub> inyectado permanece almacenado por largos periodos. Se estima que globalmente, algunas 130 Gt de CO<sub>2</sub> pueden ser almacenadas como un resultado de las operaciones de EOR. El promedio total de la producción de EOR por CO<sub>2</sub> se encuentra alrededor de 33460 m<sup>3</sup> de petróleo por día, lo cual es equivalente a 210 000 barriles de petróleo por día. Como la productividad tiende a bajar en algunos campos del petróleo, la aplicación de la tecnología EOR tiene un interés que va en aumento [12].

**Recuperación Mejorada del Metano en Lechos de Carbón (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery, ECBM*)** La recuperación de metano en lechos profundos de carbón puede proveer una opción útil de almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. El metano de lecho de carbón (CBM) se encuentra en forma natural en la mayoría de los pliegues de carbón. Por cada tonelada de carbón formado, se generan más de 142 m<sup>3</sup> de CBM que pueden también ser generados. Para llegar a las reservas de CBM, los pozos son perforados dentro de la costura de carbón y el CO<sub>2</sub> es inyectado. El carbón adsorbe el CO<sub>2</sub> y el metano es desorbido y extraído vía pozos de producción. Este es entonces separado del agua presente y utilizado como fuente de energía. El ingreso de CO<sub>2</sub> ayuda a disminuir los costos de producción y transportación del metano obtenido de los lechos de carbón. Diversos proyectos comienzan a desarrollarse en este campo como es en Europa RECOPOL, el cual está investigando la factibilidad de la secuestro de CO<sub>2</sub>, combinada con la producción ECBM en la cuenca de carbón Silesiana en Polonia [12].

**Recuperación Mejorada de Gas (*Enhanced Gas Recovery, EGR*)** De una manera similar a la EOR, es posible inyectar CO<sub>2</sub> en el interior de campos de gas natural y usarlo para desplazar suministros de gas que se encuentran más alejados. Si bien esta tecnología aún no está comercialmente disponible, los estudios de modelación y simulación sugieren que en un futuro puede ser técnicamente posible [12].

**Aplicaciones en el Procesamiento de Alimentos** En la actualidad existe un gran número de plantas industriales y procesos de quemado de combustibles fósiles para producir CO<sub>2</sub> de alta pureza el cual tiene aplicación en la industria de alimentos y bebidas carbonatadas, entre los que se incluyen los alimentos en

polvos, propósitos de congelamiento y enfriamiento y producción de bebidas. Tales plantas están operando en los Estados Unidos, Malasia, Japón y Brasil. El CO<sub>2</sub> es generalmente removido del flujo de gases producidos usando aminas como absorbentes, resultando en la producción de plantas individuales superiores a las 800 toneladas por día de CO<sub>2</sub> grado alimenticio. En la región de Estados Unidos, los costos asociados a la producción de CO<sub>2</sub> son de 100 dólares por tonelada de CO<sub>2</sub> [12].

**Productos *Minerales*** Diversas plantas de procesamiento de minerales a gran escala industrial usan CO<sub>2</sub> recuperado como parte de sus actividades de producción normal. Por ejemplo, en los Estados Unidos, combinaciones de sulfato de sodio, borax y *soda ash* son producidas en un sinnúmero de plantas. Durante los procesos de manufactura, las salmueras mezcladas son carbonatadas usando CO<sub>2</sub> absorbido de gases de salida provenientes de los quemadores de carbón [12].

**Otros usos del CO<sub>2</sub> basados en sus propiedades físico químicas [12].**

- Refrigeración
- Sistema de purga de gas inerte
- Tratamiento de agua
- Solvente (CO<sub>2</sub> supercrítico)
- Productos Farmacéuticos
- Síntesis de Policarbonatos.

## **1.6 Aceptores o Absorbentes de CO<sub>2</sub> Basados en Sólidos**

Los procesos de captura de CO<sub>2</sub> pueden ocurrir en reactores de circulación de lecho fluidizado para operaciones en estado estacionario o usando reactores múltiples de lecho fijo [9].

Las ventajas potenciales que poseen los procesos de absorción con sólidos son muchas comparadas con la realizada mediante líquidos, [9]:

- Pueden ser usados desde rangos de temperatura cercana a la ambiente hasta 700°C.
- No generan residuos líquidos.
- Los sólidos agotados frecuentemente pueden ser dispuestos sin precauciones ambientales.

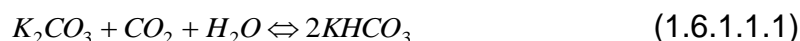
Para que un material se considere como un buen absorbente debe tener: alta selectividad y una capacidad alta de absorción hacia el dióxido de carbono a temperatura elevada, adecuada cinética de absorción/desorción para el dióxido de carbono en condiciones de operación, una capacidad estable de absorción de dióxido de carbono después de ciclos repetidos adsorción/desorción y mantener una adecuada resistencia mecánica de partículas absorbentes después de ciclos expuestos a altas corrientes de presión [13].

## 1.6.1 Clasificación de Absorbentes Sólidos de CO<sub>2</sub>

### 1.6.1.1 Absorbentes de CO<sub>2</sub> a Baja Temperatura

#### ▪ Absorbentes Basados en Potasio

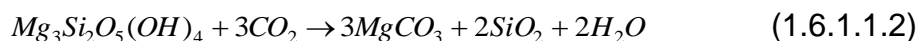
Un interés particular presenta los absorbentes conteniendo metales alcalinos o alcalino-térreos. Específicamente el carbonato de potasio cuya captura de CO<sub>2</sub> se representa por la reacción:



El carbonato de potasio es aplicable para captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (menos de 145°C) [14].

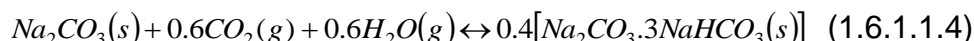
#### ▪ Absorbentes Basados en Magnesio

Recientemente se ha investigado la carbonatación de compuestos minerales basados en hidróxido de magnesio laminar, por ejemplo, brucita Mg(OH)<sub>2</sub> y serpentina Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, en los procesos de secuestro de CO<sub>2</sub>. La reacción mediante la cual ocurre la captura de CO<sub>2</sub> es la siguiente en la cual la serpentina al reaccionar con el CO<sub>2</sub> permite disponer de este como magnesita [15].



#### ▪ Absorbentes Basados en Sodio

Liang y Harrison [16] han estudiado el uso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para capturar CO<sub>2</sub> del proceso de post-combustión mediante las reacciones



El producto de la segunda reacción es una sal de Wegscheider (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>•3NaHCO<sub>3</sub>) y el producto de carbonatación depende de la temperatura de operación y presión. Las cantidades molares de CO<sub>2</sub> y agua son producidas durante la regeneración y CO<sub>2</sub> puro es disponible para usar o almacenar después de la condensación del agua. La captura de CO<sub>2</sub> ocurre en el rango de temperatura de 60-70°C y la regeneración ocurre en el rango de 120-200°C. Las estimaciones preliminares basadas sobre una carga de absorbente de 40% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 25% de conversión a sal de Wegscheider muestran que la energía de regeneración requerida es comparable o menor que la de la regeneración de la monoetanolamina (MEA).

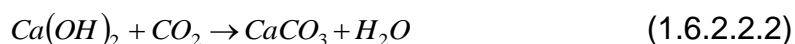
### 1.7.1.2 Absorbentes de CO<sub>2</sub> a Alta Temperatura

#### ▪ Absorbentes Basados en Calcio

Se han estudiado absorbentes basados en calcio mediante reacciones calcinación-carbonatación. Kuramoto *et al* [17] propusieron la producción de



hidrógeno por gasificación de carbón con una reacción integrada de sorción de CO<sub>2</sub>. El cual es un proceso para la producción de hidrogeno de alto rendimiento con poca liberación de CO<sub>2</sub>, por descomposición termoquímica de agua con carbón en presencia de sorbentes de CO<sub>2</sub> basados en Ca. Las principales reacciones que participan en el proceso son hidratación y reacciones de sorción de CO<sub>2</sub> de los sorbentes basados en Ca son las siguientes:



Con esto los absorbentes basados en Ca son convertidos a CaCO<sub>3</sub> a través de la sorción *in situ* del CO<sub>2</sub> producido mediante las ecuaciones 1.6.1.2.3 y 1.6.1.2.4, lo cual resulta en el incremento sustancial en el rendimiento de H<sub>2</sub> como producto gaseoso.



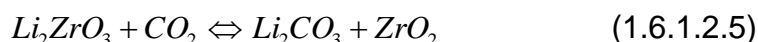
La sorción de CO<sub>2</sub> resulta eficiente aplicando presiones elevadas cuando se usan sorbentes basados en Ca durante la gasificación en un reactor individual. Esto fue demostrado por Lin *et al* [18], quienes obtuvieron altas conversiones de carbón a hidrógeno bajo un rango de presiones superiores a 20 MPa y temperaturas mayores a 923 K utilizando un reactor autoclave batch y sorbentes basados en Ca. Estos estudios confirmaron que los compuestos de calcio fueron eficientes como absorbentes de CO<sub>2</sub> bajo estas temperaturas de gasificación en un reactor presurizado.

Los resultados condujeron a que en los sorbentes puros, más del 85% del calcio fue constantemente usado para la sorción de CO<sub>2</sub> en pruebas multiciclos calcinación-hidratación-carbonatación (CHC) en las temperaturas probadas. Aunque en la prueba calcinación-carbonatación (CC) la relación molar de CO<sub>2</sub> absorbido con respecto al CaO inicial, expresado como X<sub>CO<sub>2</sub>/CaO</sub>, decreció constantemente con el aumento del número de ciclos tendiendo este a la sinterización durante la calcinación a temperaturas altas.

Recientemente se ha reportado a la dolomita calcinada CaO.MgO como absorbente de CO<sub>2</sub> [9], la cual tiene una capacidad estequiométrica de 0.46g CO<sub>2</sub>/g de sorbente. En este estudio se señala que el calcio presenta una fuerte afinidad por el CO<sub>2</sub> debido a su alto calor de reacción. Esta afinidad se traduce en capacidad de captura a temperaturas más altas, pero también temperaturas más altas de regeneración. De los resultados obtenidos se sugiere que las interacciones sólido-sólido entre sorbentes basados en Ca y minerales derivados del carbón, estos sorbentes pueden ser mejorados por un tratamiento de hidratación intermedio durante las reacciones intermedias calcinación-carbonatación.

### ▪ Absorbentes basados en Litio

Se han desarrollado óxidos conteniendo Li como absorbentes de CO<sub>2</sub>. El Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es un material que absorbe y desorbe CO<sub>2</sub> en un rango de temperatura relativamente alto (400-700°C), [19]. Dado que el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tiene excelentes características de sorción, tales como una capacidad de sorción de aproximadamente 4.5 mol/kg y un cambio pequeño de volumen durante la sorción/desorción es considerado como un material con potencial para ser usado como material de captura de CO<sub>2</sub> de una corriente gaseosa a alta temperatura. La absorción de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo mediante la siguiente reacción



La desventaja que presenta este material como absorbente es que tiene una velocidad extremadamente lenta de sorción. El Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> cuando es dopado con un carbonato como los carbonatos de Li/K, presenta propiedades de sorción de CO<sub>2</sub> más altas en un rango de temperatura de 500-650°C.

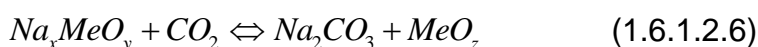
El ortosilicato de Litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) posee una alta reactividad al CO<sub>2</sub> a una temperatura de aproximadamente 500°C [20] y una velocidad de absorción de aproximadamente 30 veces más rápida que el zirconato de litio a 500 °C.

Aunque se han probado otros óxidos conteniendo litio tal como ferrita de litio (LiFeO<sub>2</sub>), niquelato de litio (LiNiO<sub>2</sub>), titanato de litio (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>), metasilicato de litio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), todos ellos fueron encontrados como posibles absorbentes de CO<sub>2</sub> a varias temperaturas, pero el ortosilicato de litio es quien ofrece la más alta reactividad con el CO<sub>2</sub> [20].

### ▪ Nuevos absorbentes de CO<sub>2</sub> basados en Sodio

Recientemente se ha reportado el uso de absorbentes de CO<sub>2</sub> usando óxidos base sodio, los cuales trabajan en un rango de temperatura de 600-700°C [21].

Los óxidos que se describen a continuación reaccionan reversiblemente con CO<sub>2</sub> a través de la siguiente reacción.



Donde Na<sub>x</sub>MeO<sub>y</sub> representa un óxido de sodio tal como antimonato de sodio (Na<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>), titanato de sodio (Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) y zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).

De los compuestos absorbentes basados en sodio mencionados anteriormente, el zirconato de sodio ofrece la más alta actividad de sorción de CO<sub>2</sub> la cual alcanza casi el 100% de la conversión máxima teórica comparada con la conversión del 70% y 80% alcanzada por Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> respectivamente [21].

El zirconato de sodio presenta una buena capacidad de absorción, una alta estabilidad térmica y temperaturas de absorción que van desde 500°C hasta 700°C.

## 2. Objetivo

El zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) se ha sido sintetizado anteriormente mediante el método por reacción en estado sólido [21], el cual consiste en la mezcla física de los precursores [18], la cual se lleva a calcinación y con esto se obtiene el producto deseado.

Una de las mayores desventajas del método de síntesis por reacción en estado sólido, es la baja homogeneidad de la mezcla de sus precursores que, para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se refleja en una menor capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ .

Por lo anterior se deduce la necesidad de aumentar la homogeneidad de la mezcla física utilizando menores tamaños de partícula de los precursores y/o empleando un método alternativo de mezclado. Hasta el momento no se ha reportado información sobre síntesis alternas del zirconato de sodio como aceptor de  $\text{CO}_2$ . Por tanto el objetivo de este trabajo está centrado en:

### **Síntesis Alternativa del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$**

Desarrollar un método de síntesis alternativo a la reacción en estado sólido, para la producción de zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) el cual incremente la homogeneidad de la mezcla física y evaluarlo como aceptor de  $\text{CO}_2$ .

Comparación de capacidad de absorción del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenido por reacción en estado sólido *vs* capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  por el método alternativo.

### **Estudio Cinético y Modelación de Absorción de $\text{CO}_2$ por el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .**

Estudiar y modelar la cinética de absorción de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en un rango de temperatura de 500-700 °C y establecer los parámetros cinéticos:

- Orden de reacción
- Constante de velocidad
- Energía de activación aparente
- Energía de activación intrínseca
- Paso determinante de la reacción

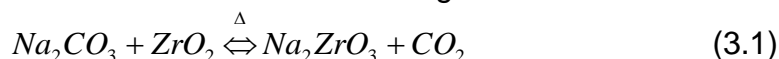
### 3. Análisis Termodinámico

Para determinar las condiciones de equilibrio tanto para el método de síntesis de reacción en estado sólido, como por el método propuesto –suspensión impregnada mediante hidróxidos– se llevó a cabo un análisis termodinámico por medio del programa HSC Chemistry 5.1 [21]. Este programa basado en la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs para el sistema de reacción en estudio; realiza las reacciones en un reactor batch hipotético, especificando la concentración inicial de los reactantes y todos los posibles productos de las reacciones posibles.

En el programa se efectúan una serie de cálculos iterativos para encontrar la composición en el equilibrio de la mezcla reactante, a una presión y temperatura determinada. Por último, se obtiene el equilibrio a un tiempo hipotético infinito.

#### 3.1 Análisis Termodinámico del Método Convencional -Reacción en Estado Sólido-

En la Figura 3.1.1 se muestra una gráfica de temperatura (°C) contra kmol, que resulta del análisis termodinámico por HSC para el método de reacción en estado sólido partiendo de los reactantes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>. La mezcla estequiométrica de reacción fue formada por 1 kmol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1 kmol de ZrO<sub>2</sub>. La formación de la fase Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> por este método se encuentra mediante la siguiente reacción.



En la Figura 3.1 se aprecia estable la fase Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a la temperatura de 790°C.

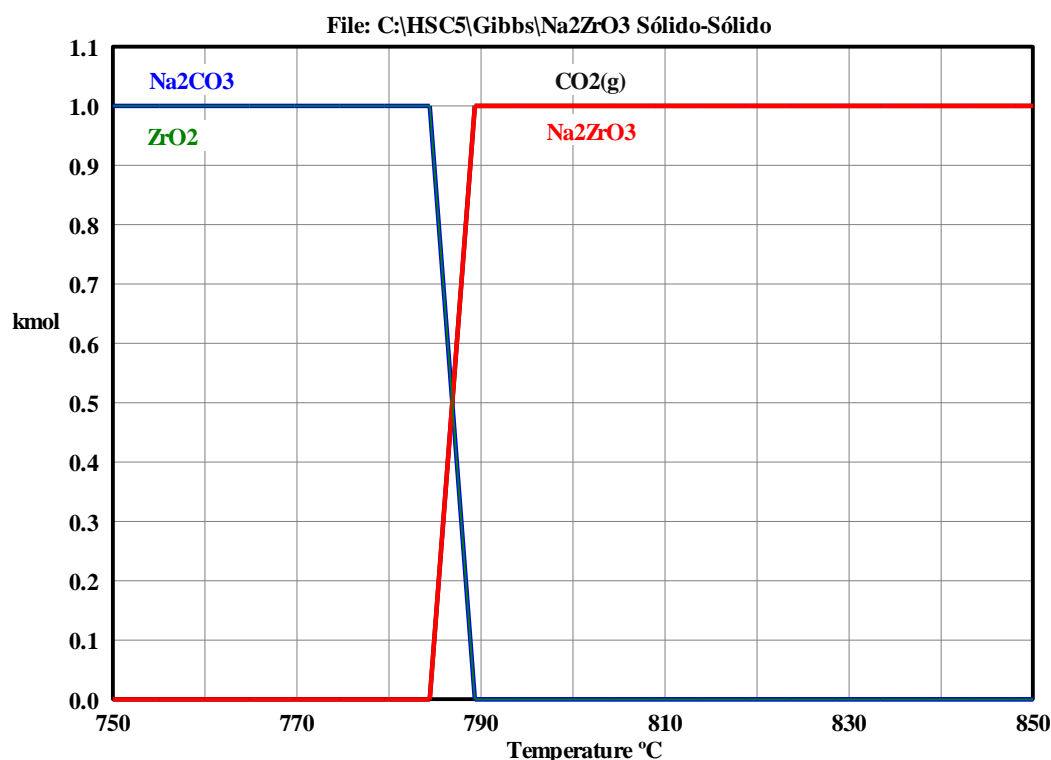
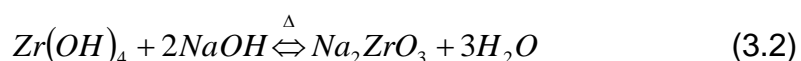


Figura 3.1 Gráfica de Equilibrio de Energía Libre de Gibbs Reacción en Estado Sólido.

### 3.2 Análisis Termodinámico del Método Propuesto -Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos-

Para incrementar el contacto entre los precursores y aumentar la homogeneidad del mezclado de estos se propone un método de síntesis alternativo que consiste en suspender en agua uno de los precursores en forma de hidróxido (hidróxido insoluble) y adicionar la solución acuosa del hidróxido del otro precursor (hidróxido soluble). La suspensión formada por ambos precursores se seca y se lleva a calcinación a una temperatura determinada para la obtención del absorbente. Este método es llamado suspensión impregnada y más adelante se detalla el procedimiento este procedimiento de síntesis.

En la Figura 3.2 se observa una gráfica de temperatura (°C) contra kmol para el método alternativo propuesto, empleando como precursores el  $Zr(OH)_4$  y el NaOH. La mezcla para la formación de la fase  $Na_2ZrO_3$  es mediante 1 kmol de  $Zr(OH)_4$  y 2 kmol de NaOH. El mecanismo de reacción es el siguiente:



Para este método la fase  $Na_2ZrO_3$  se aprecia estable a partir de los 80 °C. Por lo tanto este resultado sugiere que el  $Na_2ZrO_3$  puede obtenerse a temperaturas considerablemente inferiores por este método comparadas a las de la síntesis convencional de reacción en estado sólido.

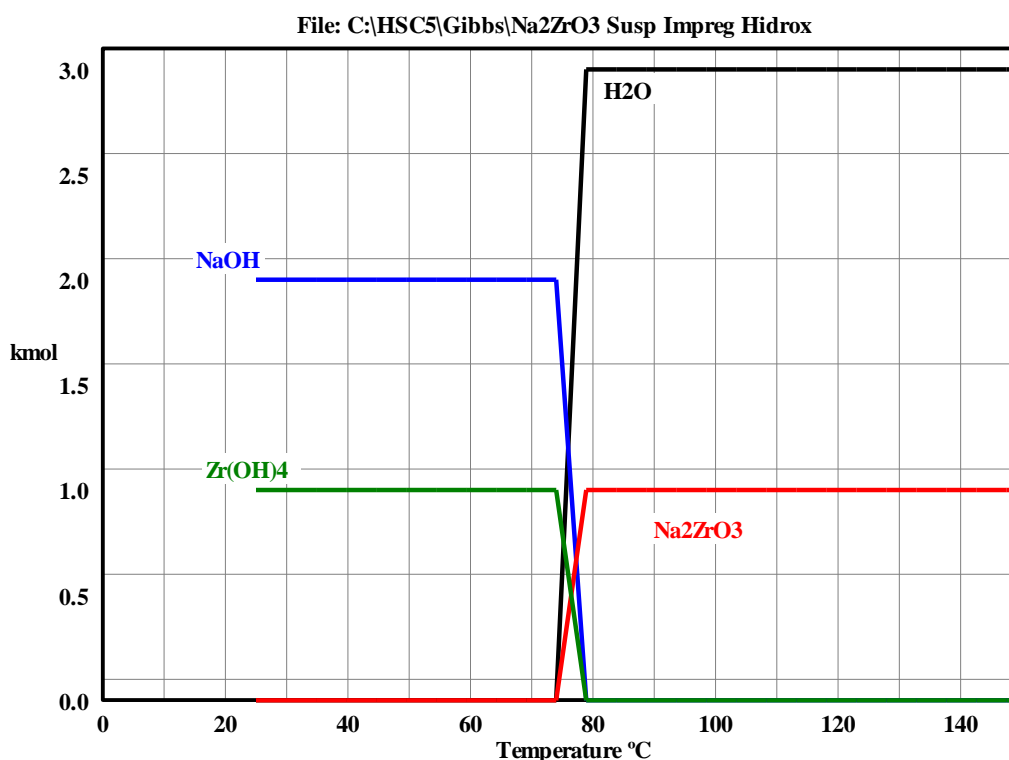


Figura 3.2 Gráfica de Equilibrio de Energía Libre de Gibbs Suspensión Impregnada mediante hidróxidos

## 4. Procedimiento Experimental, Aparatos y Equipo

Para efectuar la comparación de absorción de CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> este se sintetizó por reacción en estado sólido y suspensión impregnada mediante hidróxidos.

### 4.1 Síntesis

#### 4.1.1 Método de Reacción en Estado Sólido.

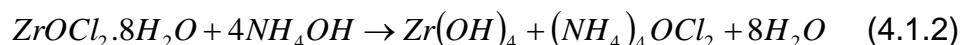
El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se sintetizó siguiendo la técnica descrita por López et al [21]. El compuesto se preparó a partir de los precursores grado reactivo: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en polvo con una pureza de 99.0% de J.T Baker y ZrO<sub>2</sub> con una pureza del 99.0% de Spectrum. Se preparó una mezcla física en una relación molar de 1 kmol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1 kmol de ZrO<sub>2</sub> en un mortero de ágata mezclando por un período de 30 minutos. Finalmente se calcinó a 900°C en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas en atmósfera de aire.

#### 4.1.2 Método de Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos

Zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) fue preparado siguiendo el método de suspensión impregnada mediante hidróxidos utilizando materiales grado reactivo. Estos fueron cloruro de zirconilo octahidratado (Cl<sub>2</sub>OZr.8H<sub>2</sub>O) en polvo con una pureza p.a ≥ 99.0% de Fluka Chemika, hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) de Faga LAB con contenido como (NH<sub>3</sub>) 30.0% e hidróxido de sodio de J:T Baker con una pureza por acidimetría de 98.5%.

El zirconato de sodio se obtuvo mediante dos reacciones:

Primera reacción:



Los materiales se mezclaron usando agitación magnética en un vaso de precipitados en el cual se dejó sedimentar la mezcla a fin de obtener el primer precursor Zr(OH)<sub>4</sub>. Enseguida se lavó el precipitado varias veces con agua destilada quitando el exceso de agua y filtrando. Este lavado y filtrado se realizó con la finalidad de eliminar el cloro, ya que este puede ocasionar problemas posteriores con el sodio del hidróxido de sodio formando cloruro de sodio en lugar del zirconato de sodio que es el producto que deseamos obtener.

La segunda reacción del proceso de síntesis es la siguiente:



Esta reacción se realizó de forma repetida hasta asegurar que el producto de reacción estuvo libre de cloro. Se agregó el hidróxido de sodio en solución con agua destilada en relación molar 1 kmol de Zr(OH)<sub>4</sub> y 2 kmol de NaOH, se dejó en suspensión y se secó en la estufa por un período de 2 horas. Posteriormente se

transfirió a un mortero de ágata donde se molió hasta obtener un polvo el cual se calcinó en un crisol de porcelana en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas a una temperatura de 900°C en atmósfera de aire. En la Figura 4.1.2 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento de síntesis.

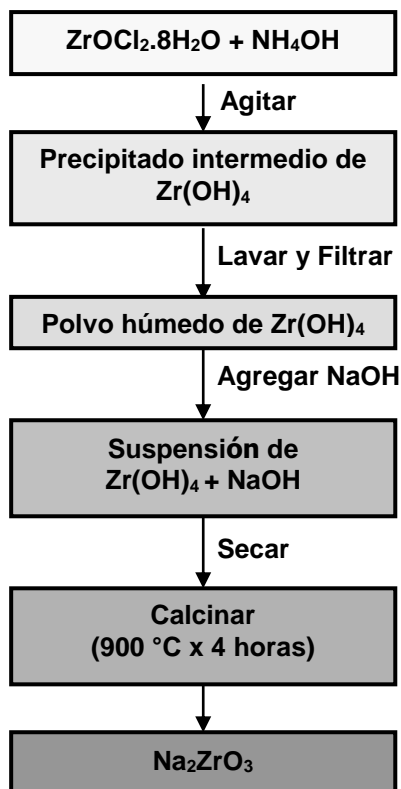


Figura 4.1.2 Diagrama de Flujo del Procedimiento de síntesis de Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos para la Obtención del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

## 4.2 Caracterización

Las fases cristalográficas de las muestras obtenidas fueron determinadas por difracción de rayos x (DRX) usando un difractómetro Phillips XPERTMPD con  $\text{CuK}\alpha$ .

El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Inc.

La morfología se estudió mediante difracción de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800LV.

El diámetro promedio de partícula fue determinado mediante la técnica de dispersión cuasielástica de luz con un equipo Malvern Instruments modelo Mastersizer 2000.

## 4.3 Evaluación como Absorbente

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica mediante la cual se mide el cambio de peso de un compuesto en una determinada

atmósfera gaseosa en función del tiempo y la temperatura por lo que el estudio puede ser isotérmico, analizando la pérdida de peso durante el avance de la reacción o en función de la temperatura. El cambio de peso de la muestra es debido a la formación o destrucción de uniones físicas o reacciones químicas durante el incremento de temperatura el cual se efectúa a través de un tratamiento térmico mediante un programa.

La gráfica de un TGA se conoce como termograma y proporciona información de la cinética de transformación del compuesto.

La actividad como absorbente fue evaluada por termogravimetría en una micro-balanza analítica TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer a 600°C bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub> del 80% y balance Ar, la regeneración se efectuó en una atmósfera de aire a 800°C. Ambos procesos absorción/regeneración se llevaron a cabo en flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min.



## 5. Resultados y Discusión de las Síntesis del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

### 5.1 Fases Cristalinas

La Figura 5.1 muestra el patrón de difracción de rayos X para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado a  $900^\circ\text{C}$  por el método de reacción en estado sólido y el método de suspensión impregnada mediante hidróxidos.

Se puede observar en esta Figura el efecto del método de síntesis, ya que el patrón de difracción de rayos X para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenido por el método de reacción en estado sólido se puede apreciar la existencia de pequeñas trazas de  $\text{ZrO}_2$  sin reaccionar lo cual indica que la reacción no se llevó a cabo en forma completa, esto puede ser atribuido a la baja homogeneidad de la mezcla y segregación de los precursores. Lo anterior puede explicarse revisando el análisis termodinámico el cual indica que los precursores al estar en contacto en relación estequiométrica y a una temperatura superior a los  $800^\circ\text{C}$  forman la fase  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  por reacción directa.

Por otra parte, el patrón de difracción de rayos X para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado a partir del método de suspensión impregnada mediante hidróxidos muestra la presencia solo de la fase deseada, lo cual podría indicar que el empleo de este método de síntesis promueve la disminución del problema de la homogeneidad de la mezcla de los precursores y genera la fase de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  libre de precursores sin reaccionar

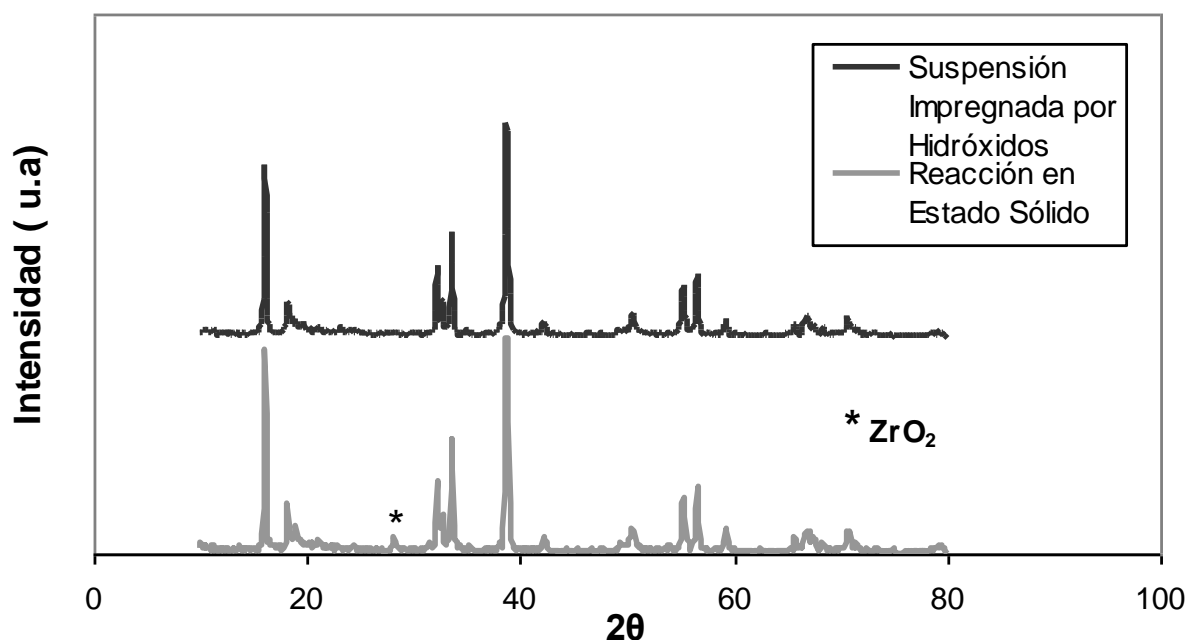


Figura 5.1 Patrón de DRX para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  Sintetizado por los Diferentes Métodos

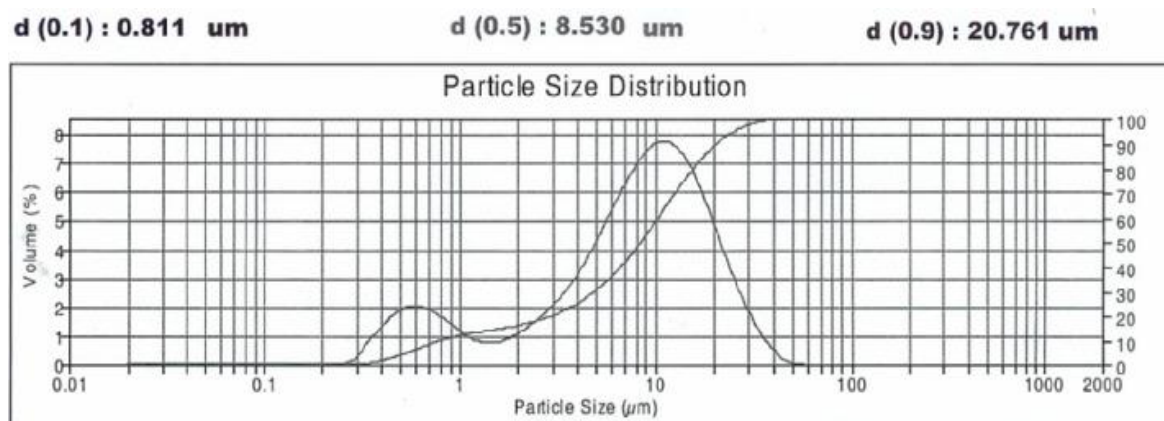
### 5.2 Área Superficial del Aceptor de $\text{CO}_2$

El área superficial BET estimada tanto para la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por el método de estado sólido, como para la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por el

método de suspensión impregnada mediante hidróxidos resultó menor a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que indica que el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  se deberá efectuar por medio de una reacción sólido-gas y no por medios físicos (adsorción física), ya que estos últimos hacen uso de grandes áreas superficiales para su funcionamiento.

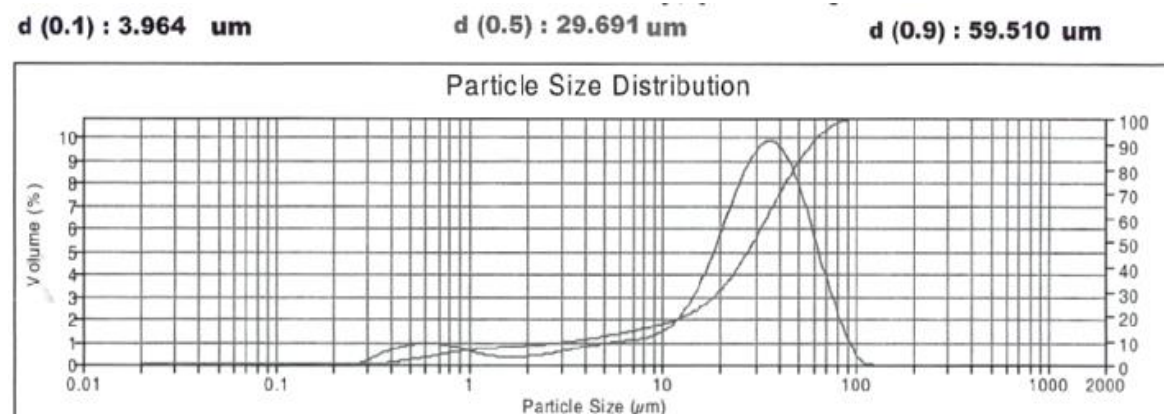
### 5.3 Distribución de Tamaño de Partícula del Aceptor

En la Figura 5.3.1 se muestra la gráfica de distribución de tamaño de partícula (tamaño de partícula,  $\mu\text{m}$ , vs volumen, %) para el aceptor de  $\text{CO}_2$  sintetizado por reacción en estado sólido. El análisis estadístico de los datos de esta gráfica estima que el tamaño promedio de la partícula es de  $8.53 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.3.1 Distribución de Tamaño de Partícula para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  Sintetizado por Reacción en Estado Sólido.**

En la Figura 5.3.2 se muestra la gráfica de la distribución de tamaño de partícula (tamaño de partícula,  $\mu\text{m}$ , vs volumen, %) para el aceptor de  $\text{CO}_2$  sintetizado por suspensión impregnada mediante hidróxidos. Igualmente analizando estadísticamente los datos se obtiene que el tamaño promedio de la partícula es de  $29.691 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.3.2 Distribución de Tamaño de Partícula para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  Sintetizado por Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos.**

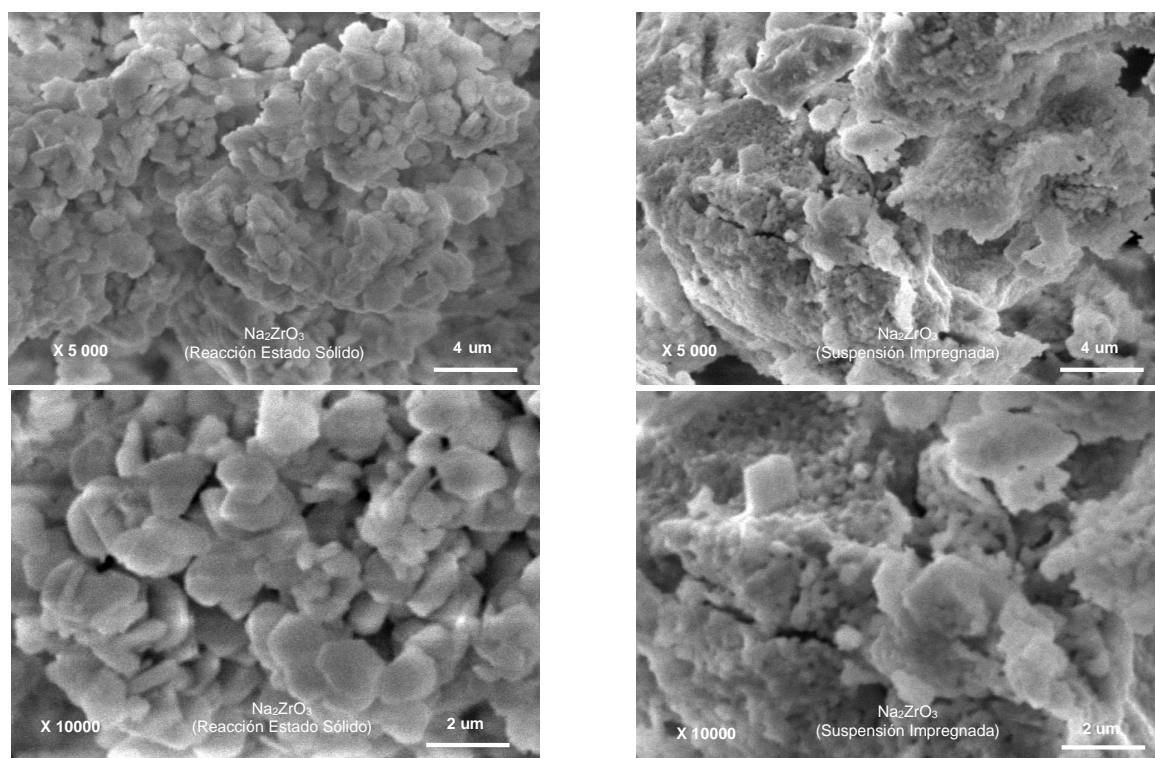
La diferencia en tamaño de partícula (más de 3 veces mayor) para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por suspensión impregnada comparado con el obtenido por reacción

en estado sólido, es causada por una tendencia a la sinterización. En la sección siguiente se discute el porqué de esta atribución.

#### 5.4 Morfología

Las micrográficas electrónicas de barrido (SEM por sus siglas en inglés), que se muestran en la Figura 5.4 (izquierda) se observa la presencia de aglomerados en el aceptor de CO<sub>2</sub> sintetizado por el método de reacción en estado sólido a una temperatura de 900°C. Considerando los datos obtenidos por dispersión luz se puede suponer que el tamaño de 8.53 μm se refiere al tamaño del aglomerado, ya que claramente se puede apreciar que dichos aglomerados están formados por partículas de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> con tamaño aproximado de 1 μm.

En la Figura 5.4 (derecha) se muestran las imágenes SEM del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sintetizado por el método de suspensión impregnada mediante hidróxidos a la temperatura de calcinación de 900°C. En estas imágenes se observa la formación de grandes aglomerados los cuales están constituidos por partículas con tamaño nanométrico. Estos aglomerados tienen un tamaño considerablemente mayor (más de tres veces) que los formados por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sintetizado por reacción en estado sólido. Tomando en cuenta la información del tamaño de partícula estimada de los datos de dispersión de luz se presume que el tamaño promedio de los aglomerados se encuentra alrededor de 29.69 μm.



**Figura 5.4** Imágenes de SEM para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Sintetizado por (izquierda) Reacción en Estado Sólido y (derecha) Suspensión Impregnada mediante Hidróxidos.

Este comportamiento puede explicarse debido a que según el análisis termodinámico la temperatura de síntesis del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mediante la técnica de reacción en estado sólido está distanciada de la temperatura de calcinación sólo

en 120°C (780-900°C). Mientras que esta diferencia para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sintetizado por suspensión impregnada es de 820°C, lo que indica que este último es más propenso a la sinterización que el preparado por la técnica de reacción en estado sólido, dando como resultado crecimientos de partícula del orden de tres veces más grandes a partir de la técnica de síntesis por suspensión impregnada.

### 5.5 Evaluación del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> como Absorbente de CO<sub>2</sub>.

En la Figura 5.5 se muestra la absorción de CO<sub>2</sub> del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> obtenido por ambos métodos de síntesis, bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub> al 80% balance Ar y a una temperatura de 600°C. En donde se puede ver la capacidad de absorción de los zirconatos de sodio, en por ciento peso (%W) sintetizados y su comparación con respecto al porcentaje de captura teórica.

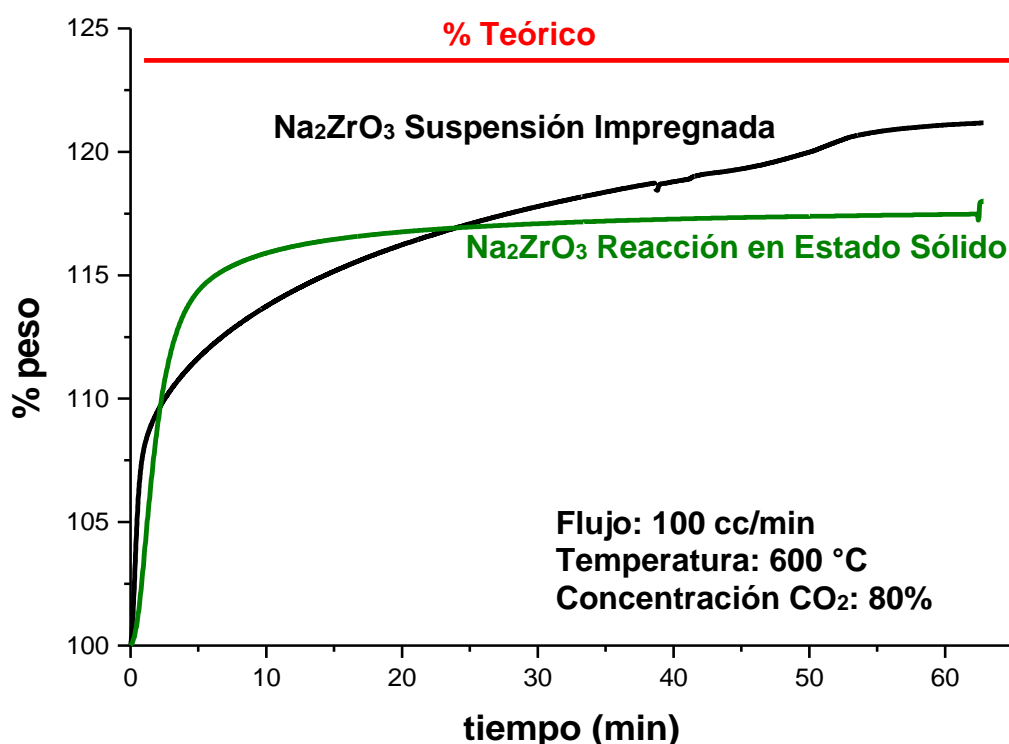


Figura 5.5 Absorción de CO<sub>2</sub> del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Obtenido por Reacción en Estado Sólido y Suspensión Impregnada.

En la tabla 5.5 se presentan las conversiones de los zirconatos de sodio en función del tiempo y obtenida a partir de los resultados de TGA (absorción de CO<sub>2</sub>).

Tabla 5.5 Comparativo de la Captura de CO<sub>2</sub> mediante el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Obtenido por los Diferentes Métodos de Síntesis a Diferentes Tiempos.

Tiempo (min)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Reacción Estado Sólido Conversión (%)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> Suspensión Impregnada Conversión (%)
1	83.74	87.32
10	93.70	91.95
60	94.95	97.88

Analizando la gráfica (Fig 5.5) y los datos de la tabla anterior podemos observar que la velocidad de reacción inicial que presenta el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por el método propuesto es mayor que la que presenta la muestra obtenida por el método tradicional. Sin embargo, conforme avanza la reacción (minuto 3), la cinética de la muestra preparada por suspensión impregnada sufre cambios en su tendencia, haciéndose más lenta en comparación con la cinética mostrada por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenido por reacción en estado sólido, la cual mantiene una forma más homogénea.

Este comportamiento que presenta el aceptor sintetizado por el método de suspensión impregnada puede ser atribuido a fuertes problemas difusionales los cuales son originados por la existencia de grandes aglomerados de partículas nanométricas.

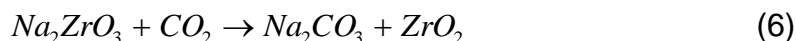
La capacidad de absorción máxima que presenta el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenido por reacción en estado sólido (95%) a 60 minutos de haber iniciado la reacción es menor a la máxima capacidad (98%) obtenida por la muestra sintetizada por suspensión impregnada, la cual mantiene una tendencia a alcanzar su capacidad teórica (23.7% W).

Los resultados que se obtuvieron a partir de la muestra sintetizada por estado sólido, eran de esperarse debido a la presencia de la fase de  $\text{ZrO}_2$ , la cual es responsable de una reacción incompleta del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  hacia la absorción de  $\text{CO}_2$ .

El hecho de que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por ambas técnicas hayan presentado áreas superficiales menores a  $1\text{m}^2/\text{g}$ , es indicio de que el proceso que se lleva a cabo es una reacción sólido-gas (absorción) y no un proceso de adsorción física de  $\text{CO}_2$ .

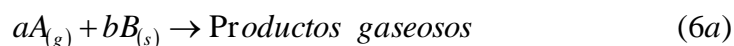
## 6. Modelos Matemáticos Para Reacciones Heterogéneas

En este capítulo se efectúa una revisión de los modelos matemáticos que se utilizan en las reacciones heterogéneas sólido-gas como es el caso de la absorción del  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .



Los modelos que aquí se describen permitirán adaptar el que mejor se adecue a nuestra reacción, considerando los efectos cinéticos, difusivos, de transferencia de masa entre fases, además de añadir los aspectos estructurales en la partícula del sólido absorbente.

Las reacciones sólido gas en general se pueden representar de la siguiente manera:



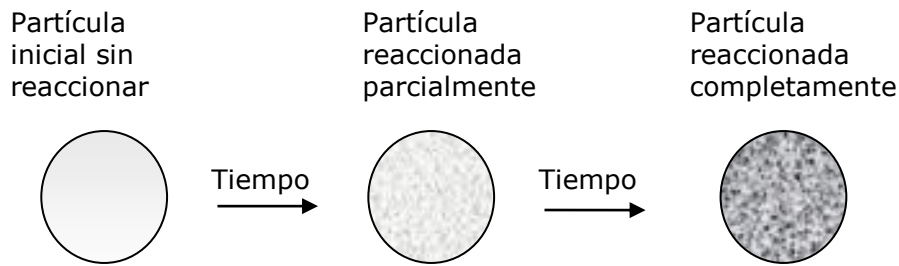
En donde  $a$  representa el coeficiente estequiométrico del reactante gaseoso y  $b$  representa el coeficiente estequiométrico del reactante sólido (absorbente).

En las reacciones heterogéneas se debe tomar en cuenta los procesos físicos y químicos que afectan la velocidad de la reacción global [23]

1. Factores de transferencia de masa; por ejemplo, características de difusión de las fases fluidas.
2. Patrones de contacto de las fases; por ejemplo, cada fase puede estar en uno de los dos patrones de flujo ideales, el de tipo tapón o el de retomezclado. Hay varias combinaciones posibles de patrones de contacto.
3. Factores dinámicos del fluido; por ejemplo, velocidad másica, grado de turbulencia, etc.
4. Área superficial.
5. Geometría del recipiente de reacción.
6. Factores de cinética química; es decir, energía de activación, concentraciones de los reactivos, etc.
7. Temperatura y presión.

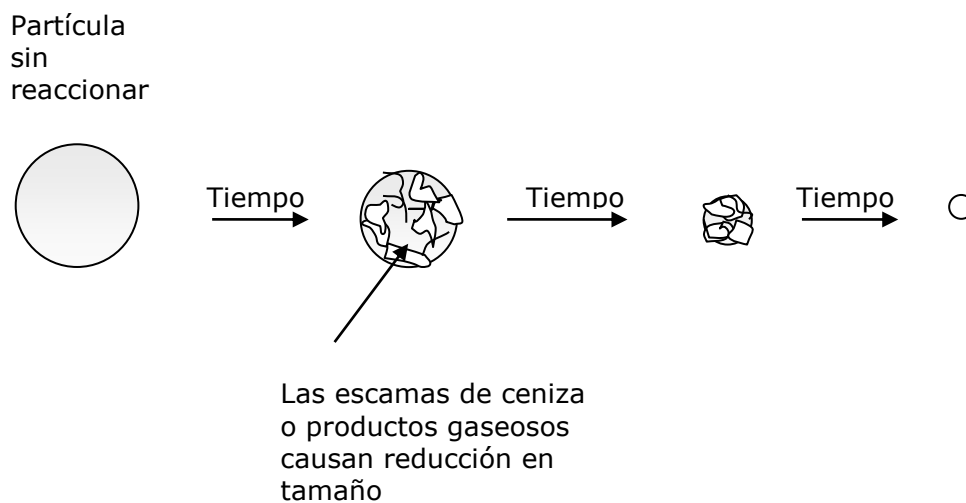
### 6.1 Tipos de Partículas Sólidas según su Comportamiento

La partícula del sólido (absorbente), puede permanecer sin cambio en su tamaño durante la reacción cuando existen grandes cantidades de impurezas, con lo cual permanece como no escamado de ceniza como ocurre el caso de las reacciones descritas por las ecuaciones (6b) y (6c). En la Figura 6.1.1 se muestra este comportamiento.



**Figura 6.1.1 Comportamiento del Absorbente sin Cambio en su Tamaño de Partícula [24].**

Existe otro comportamiento en el cual la partícula del absorbente puede ir disminuyendo su tamaño conforme avanza la reacción, cuando se forman capas de ceniza al formar algún producto, o cuando B puro es usado en la reacción (6a). En la Figura 6.1.2 se muestra este comportamiento.



**Figura 6.1.2. Comportamiento del Absorbente con Cambio en su Tamaño de Partícula [24].**

## 6.2 Elección del Modelo

Debe estar claro que una Figura conceptual para el progreso de una reacción, viene tomada de la mano de su representación matemática que es la ecuación de velocidad, que describe precisamente la reacción. Si un modelo corresponde a lo que en la realidad acontece entonces su expresión de velocidad deberá representar lo más cercanamente posible la cinética actual.

Un buen modelo matemático es aquel es aquel que pueda representar la realidad lo mejor posible sin mucha complejidad matemática.

Para describir la cinética de la reacción se va a suponer que la reacción es de primer orden con respecto al reactante gaseoso (en nuestro caso  $\text{CO}_2$ ). Así como también que las partículas del sólido son esféricas.

Existen varios modelos matemáticos para la descripción de las reacciones no catalíticas entre los cuales se pueden numerar el modelo de grano, el modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo sin reaccionar.

### 6.2.1 Modelo de Grano

En el modelo de grano [25], se considera que la partícula sólida comprende una matriz de granos muy pequeños, entre los que el reactivo fluido puede difundirse fácilmente a través de los poros. Los granos individuales se supone que se comportan de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar. En la Figura 6.2.1 se muestra una representación esquemática del modelo de grano.

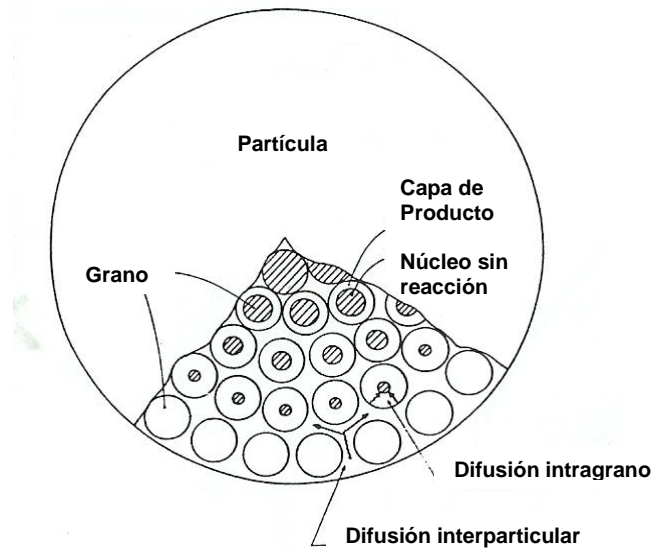


Figura 6.2.1 Representación Esquemática del Modelo de Grano

### 6.2.2 Modelo de Conversión Progresiva

Este modelo [24], describe como el reactante gaseoso entra en cada parte de la partícula y reacciona conforme transcurre el tiempo de la reacción, diferentes velocidades de reacción se presentan en diferentes sitios de la partícula, por lo tanto el sólido absorbente se convierte progresiva y continuamente en cada parte de la partícula. Figura 6.2.2

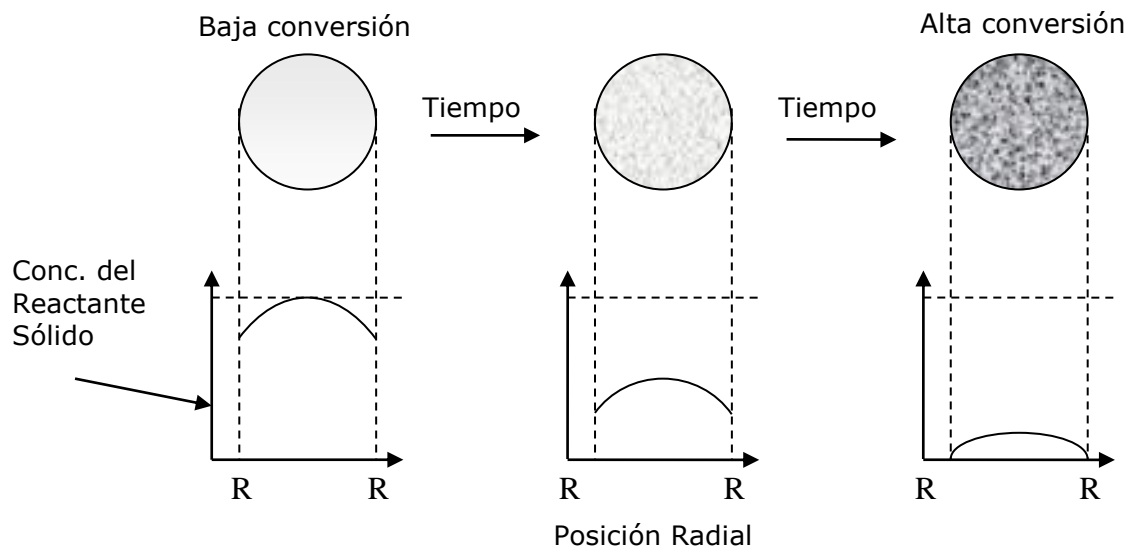


Figura 6.2.2. Representación del Modelo de Conversión Progresiva [24]



### 6.2.3 Modelo de Núcleo sin Reaccionar

Este modelo [24] considera que el reactivo gaseoso inicia la reacción en la capa externa de la partícula sólida (absorbente), convirtiéndola en producto gaseoso y/o productos sólidos y material inerte (cenizas). Por lo tanto la reacción se lleva a cabo en forma sucesiva hacia el interior de la partícula, reduciendo constantemente el tamaño del núcleo del material que no ha reaccionado Figura (6.2.3). Ahora se pueden considerar dos casos diferentes para este modelo.

- 1) Tamaño invariable de la partícula debido a la formación continua de producto sólido y material inerte, sin desprendimiento de escamas.
- 2) Tamaño de partícula variable, debido a la formación de productos gaseosos, desprendimiento de escamas del sólido, etc.

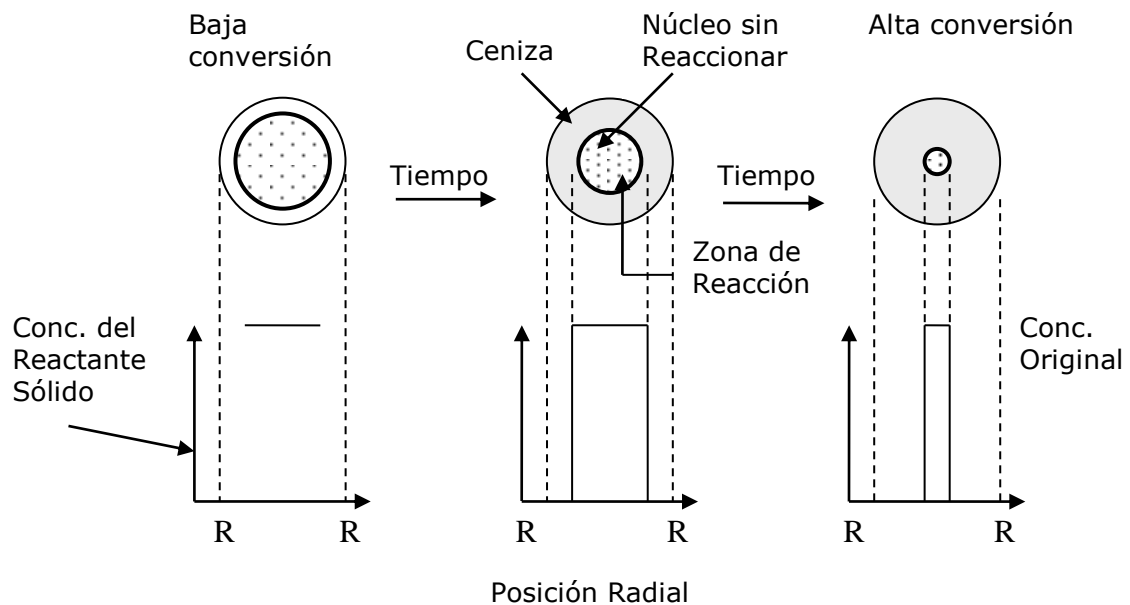


Figura 6.2.3 Representación del Modelo de Núcleo sin Reaccionar [24]

El modelo de núcleo sin reaccionar fue desarrollado por Yaggi y Kunii (1955), las etapas que se llevan a cabo durante la reacción según este modelo son

1. Difusión del reactante gaseoso a través de la película alrededor de la superficie del sólido.
2. Penetración y difusión del gas a través de la capa de ceniza hacia la superficie del núcleo sin reaccionar.
3. Reacción del gas con el sólido en la superficie de reacción.
4. Difusión de los productos gaseosos a través de la capa de ceniza al exterior de la superficie del sólido.
5. Difusión de productos gaseosos a través de la película que envuelve a la partícula.

Este modelo se puede simplificar, ya que en el caso de no existir formación de productos gaseosos y ser la reacción irreversible, las etapas 4 y 5 quedan automáticamente eliminadas. Además, es válida la aproximación del estado pseudo estacionario.

Entonces, dado que el modelo de núcleo sin reaccionar resulta tener un análisis simplificado para la mayor parte de las reacciones gas-sólido; proporcionando una buena aproximación del sistema de reacción. Será el modelo a utilizar para modelar la cinética de reacción del absorbente estudiado ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ).

Como se mencionó en los dos párrafos anteriores, la aplicación del modelo del núcleo sin reaccionar se simplifica a la descripción de las etapas 1,2 y 3 para el caso de la modelación cinética de la absorción del zirconato de sodio.

La solución para el modelo de núcleo sin reaccionar está basada en la solución del modelo general con gradientes interfaciales e intraparticulares.

### 6.3 Modelo General con Gradientes Interfaciales e Intraparticulares.

El caso general para una reacción gas-sólido, bajo condiciones isotérmicas, se puede representar mediante balances diferenciales de materia, que en términos del reactivo gaseoso es: un término de acumulación causado por el tipo de proceso, un término obtenido del transporte de difusión efectiva y el término de reacción [26].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s C_{As}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{eA} r^2 \frac{\partial C_{As}}{\partial r} \right) - r_A \rho_s \quad (6.3.1)$$

La ecuación de continuidad para el componente sólido es

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -r_s \rho_s \quad (6.3.2)$$

Donde:

- $t$  = tiempo, s
- $\varepsilon_s$  = porosidad del sólido
- $C_{As}$  = concentración del gas, mol/cm<sup>3</sup>
- $r$  = radio de la partícula, cm
- $-r_A$  = cinética de reacción del gas, (s<sup>-1</sup> para reacciones de orden 1)
- $D_{eA}$  = Difusividad efectiva del gas, cm<sup>2</sup>/s
- $C_s$  = concentración del sólido, mol/cm<sup>3</sup>
- $-r_s$  = cinética de reacción del sólido (s<sup>-1</sup> para reacciones de orden 1)
- $\rho_s$  = densidad del sólido, mol/cm<sup>3</sup>

Las condiciones iniciales y de frontera son a  $t = 0$ :

$$C_{As} = C_{As0} \quad \text{y} \quad C_s = C_{s0} \quad (6.3.3)$$

En el centro de la esfera,  $r = 0$

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial r} = 0 \quad (6.3.4)$$

Por simetría; y en la superficie,  $r = R$

$$D_{eA} \left( \frac{\partial C_{AS}}{\partial r} \right)_{r=R} = k_g (C_A - C_{AS}^s) \quad (6.3.5)$$

Donde  $C_{AS}^s$  es la concentración del gas en la superficie de la partícula y  $k_g$  es la constante de velocidad para el gas.

El modelo se desarrolla en dos etapas. La primera etapa se extiende hasta el tiempo en el cual  $C_s = 0$ , en la superficie de la partícula.

La segunda etapa involucra sólo difusión a través de la región, mediante la cual se emite reactivo sólido completamente hacia el frente donde está ocurriendo la reacción.

El modelo heterogéneo es obtenido cuando  $D_{eA} \ll D'_{eA}$  (es decir cuando la difusividad efectiva del gas en un sólido sin reaccionar es mucho menor que en la capa de reacción, la reacción es confinada a una zona de reacción muy limitada).

Con la aproximación al estado pseudo estacionario (significa que la velocidad a la cual la capa de reacción se mueve es pequeña con respecto a la velocidad de transporte de A).

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D'_{eA} r^2 \frac{\partial C''_{AS}}{\partial r} \right) = 0 \quad (6.3.6)$$

Y la ecuación para el reactante sólido reaccionando es exactamente la misma ecuación (6.3.2). Un apostrofe es usado para denotar condiciones de zona completamente reaccionada, también desde que la reacción es confinada al frente -lo cual supone que la verdadera velocidad de reacción es relativamente grande - el término de velocidad no aparece en el lado derecho de la ecuación (6.3.6), pero sólo en la condición de frontera del frente de reacción:

En  $r = r_c$ :

$$D'_{eA} \left( \frac{\partial C'_{AS}}{\partial r} \right) = a k_s C'_{AS} C_{S0} \quad (6.3.7)$$

Donde  $a$  es el número de moles del gas denominado A reaccionando con una mol de sólido denominado S. El coeficiente  $k_s$  está basado en la superficie reaccionando.

Aplicando las condiciones de frontera-ecuación (6.3.5) en la superficie cuando  $r = R$

$$D'_{eA} \left( \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} \right)_{r=R} = k_g (C_A - C^s_{As}) \quad (6.3.8)$$

El gradiente  $\partial C'_{As}/\partial C$  a  $t = 0$  se obtiene a partir de la resolución de Ishida y Wen para las condiciones establecidas cuando  $r = r_c = R$  [26] y por analogía con el modelo general donde para la primera etapa  $\partial C'_{As}/\partial C = 0$  en  $r = 0$  y dado que:

$$\begin{aligned} C'_{As} &= C_{As} \\ D'_{eA} \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} &= D_{eA} \frac{\partial C_{As}}{\partial r} \end{aligned} \quad (6.3.9)$$

El modelo general en la segunda etapa tiene una integración analítica posible, para reacciones de pseudo primer orden y primer orden en el cual la velocidad del gas puede ser descrita como:

$$r_A = kC_{As} \quad o \quad r_A = kC_{As}C_{S0} \quad (6.3.10)$$

El perfil de concentración del gas durante la primera etapa es encontrado por resolución de la ecuación (6.3.1) para porosidad constante y,  $D'_{eA}$  para difusión del gas a través del sólido completamente reaccionado, referenciado por la ecuación (6.3.13) y por las condiciones de frontera de la ecuación de la ecuación (6.3.10) para reacciones de orden cero, primer orden y pseudo primer orden.

La ecuación para el perfil de concentración del gas en esta primera etapa (desarrollada por Ishida y Wen 1968) es:

$$C_{As} = C^s_{As} \frac{1}{\theta_e} \frac{\sinh(\phi'' \xi)}{\xi \sinh \phi''} \quad (6.3.11)$$

Como  $r = R$  (esto es  $\xi = 1$ )  $\xi = \frac{r}{R}$  y  $\phi'' = R \sqrt{\frac{k \rho_s C_{S0}}{D_{eA}}}$

Donde  $\phi''$  es el módulo de Thiele, que para un valor de 1 indica que la velocidad que controla la cinética, es la reacción química.

Entonces simplificando la ecuación (6.3.11) queda:

$$\frac{C^s_{As}}{C_{As}} = \frac{1}{\theta_e} \quad (6.3.12)$$

$$\theta_e = 1 + \left( \frac{D_{eA}}{k_g R} \right) (\phi'' \coth \phi'' - 1)$$

Diferenciando la ecuación (6.3.11) con respecto a  $r$  en  $r = R$  y multiplicando por  $D_{eA}$  conduce a:

$$D_{eA} \frac{\partial C_{As}}{\partial r} \Big|_R = \frac{D_{eA} C_{As}^s}{R} (\phi'' \coth \phi'' - 1) \quad (6.3.13)$$

Sustituyendo la ecuación (6.3.13) dentro de la ecuación (6.3.7), tomando en  $r = R$  y considerando que para  $\phi''$  la expresión  $\phi'' \coth \phi'' - 1$  se reduce a  $\phi''$  da:

$$k_s = \sqrt{\frac{D_{eA} k \rho_s}{a^2 C_{S0}}} \quad (6.3.14)$$

Integrando dos veces la ecuación de continuidad (ecuación 6.3.6) para el reactivo gaseoso, la expresión dada para el perfil de concentración del gas es:

$$C'_{As} = (C'_{As})_{r=r_c} + B \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (6.3.15)$$

Donde  $B$  es una constante de integración y el subíndice  $c$  se refiere a las condiciones en el frente de reacción. Tomando para la condición de frontera en la ecuación (6.3.17) se tiene

$$\frac{C'_{As}}{C_A} = \frac{\left( 1 + \frac{D'_{eA}}{k_s C_{S0} r_c} \right) \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left( 1 + \frac{D'_{eA}}{a k_s C_{S0} r_c} \right) \frac{1}{r_c} - \left( 1 - \frac{D'_{eA}}{k_g R} \right) \frac{1}{R}} \quad (6.3.16)$$

La concentración del gas en el frente de reacción es obtenida por asignación  $r = r_c$  en la ecuación (6.3.16).

El tiempo requerido por el frente de reacción para moverse de la superficie a la distancia  $r_c$  del centro de una partícula esférica es obtenido de la ecuación (6.3.2), combinada con la ecuación (6.3.9):

$$a r'_s = D'_{eA} \left( \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} \right)_{r=r_c} \quad (6.3.17)$$

La transición del cambio basado en la superficie al cambio con respecto al tiempo basado en la concentración del sólido, requiere adaptar ligeramente la ecuación (6.3.17)

$$-a \frac{d \left( C_{S0} \frac{4\pi r_c^3}{3} \right)}{dt} = D'_{eA} \left( \frac{\partial C'_{As}}{\partial r} \right)_{r=r_c} 4\pi r_c^2 \quad (6.3.18)$$

Y con  $\partial C'_{As}/\partial r$  derivada de la ecuación (6.3.16) se obtiene:

$$aC_{S0} \frac{dr_c}{dt} = - \frac{D'_{eA} C_A \frac{1}{r_c^2}}{\left(1 + \frac{D'_{eA}}{ak_s C_{S0} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D'_{eA}}{k_g R}\right) \frac{1}{R}} \quad (6.3.19)$$

Si separamos variables e integramos la ecuación (6.3.19). Se obtiene finalmente:

$$t = \frac{aRC_{S0}}{C_A} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{k_g} - \frac{R}{D'_{eA}} \right) \left( 1 - \frac{r_c^3}{R^3} \right) + \frac{R}{2D'_{eA}} \left( 1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) + \frac{1}{ak_s C_{S0}} \left( 1 - \frac{r_c}{R} \right) \right] \quad (6.3.20)$$

El tiempo  $t^*$  requerido para la conversión completa es determinado por la condición  $r_c = 0$ , así tenemos que

$$t^* = \frac{aRC_{S0}}{C_A} \left[ \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6D'_{eA}} + \frac{1}{ak_s C_{S0}} \right] \quad (6.3.21)$$

Los tres términos que se encuentran entre corchetes en la ecuación (6.3.21) representan las tres resistencias involucradas en el proceso.

Cuando la transferencia de masa a través de la película externa es la que controla la velocidad de la reacción, se tiene únicamente el término

$$t = \frac{aRC_{S0}}{3C_A k_g} X \quad (6.3.22)$$

Donde  $X$  es la conversión de la reacción que se puede definir de la siguiente manera

$$X = \frac{1 - \left( \frac{M}{M_0} \right)}{1 - \left( \frac{M_f}{M_0} \right)} \quad (6.3.23)$$

Aquí  $M$  representa la masa del sólido para un tiempo determinado,  $M_0$  es la masa del sólido al inicio de la reacción y  $M_f$  la masa al final de la reacción.

Cuando la difusión efectiva a través del núcleo reaccionado está controlando la velocidad, la ecuación de tiempo será:

$$t = \frac{aR^2 C_{S0}}{6D'_{eA} C_A} \left[ 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] \quad (6.3.24)$$

Por último cuando la reacción química es quien controla la velocidad, el único término significativo es el tercero de la ecuación (6.3.21). La ecuación del tiempo queda:

$$t = \frac{R}{k_s C_A} \left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (6.3.25)$$

Si combinamos las tres resistencias podemos obtener el tiempo total en el que se llevará a cabo la reacción

$$t_{total} = t_{transferencia\ de\ masa} + t_{difusión\ por\ capa\ ceniza} + t_{reacción\ química}$$

Estos tres tiempos representan las resistencias que controlan la reacción en la partícula, entonces el tiempo total de la reacción queda expresado como:

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[ 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (6.3.26)$$

Donde  $S_m$ ,  $S_g$  y  $S_r$ , representan los coeficientes de las resistencias que controlan la reacción y cada uno de ellos puede ser descrito a partir del modelo general para reacciones heterogéneas como:

Coeficiente de resistencia por transferencia de masa:

$$S_m = \frac{3C_A k_g}{aR C_{S0}} = \frac{b k m_A C_{A0}}{\tau (1-\varepsilon) \rho_s} \quad (6.3.27)$$

Donde  $k m_A$  representa el coeficiente global de transferencia de masa,  $b$  es el coeficiente estequiométrico del reactivo sólido y  $\tau$  es el espesor de la partícula en cm.

Coeficiente de resistencia por difusión a través de la capa de ceniza:

$$S_g = \frac{6D'_{eA} C_A}{aR^2 C_{S0}} = \frac{6bD_g C_{A0}}{r^2 \rho_s} \quad (6.3.28)$$

Donde  $D_g$  es el coeficiente de difusión del gas

Coeficiente de resistencia por reacción química:

$$S_r = \frac{b k_s C_A}{R} = \frac{b k_s C_{A0}}{r \rho_s} \quad (6.3.29)$$

$k$  es la constante de velocidad intrínseca por unidad de superficie.

Para los tres coeficientes de las resistencias

$C_{A0}$  representa la concentración de gas al inicio de la reacción (en el capítulo 8 se muestra como se obtiene),  $R$  es el diámetro de la partícula en cm.

Los parámetros usados se pueden determinar por experimentación o por técnicas descritas en la literatura [27]

#### 6.4 Obtención de la Cinética de Reacción.

La determinación de la cinética de la reacción se lleva a cabo mediante una serie de pasos consecutivos:

1. Partir de la ecuación de la expresión de la **ley de velocidad** :

$$r_A = k[A]^x[B]^y \quad (6.4.1)$$

En donde:

$r_A$  representa la **velocidad de reacción**. La velocidad de una reacción es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo y se puede obtener experimentalmente.

$k$  es la **constante de velocidad** y representa una constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos,

$[A]$ ,  $[B]$  representan la **concentración de los reactivos**.

$x$ ,  $y$  son números que se determinan de manera experimental y que no son iguales a los coeficientes estequiométricos, al sumarlos se obtiene el **orden de la reacción** la cual se define como la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la *ley de velocidad*.

El progreso de una reacción se puede seguir al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos quienes se consumen mientras se forman los productos o también se puede medir mediante el aumento en la concentración de los productos [28].

La velocidad de una reacción se puede medir experimentalmente midiendo la concentración del reactivo (o del producto) como una función del tiempo.

La ecuación general que describe la velocidad de reacción es:

$$r_A = kC_A^n \quad (6.4.2)$$

En donde  $r_A$  y  $k$  fueron descritos anteriormente,  $C_A$  es la concentración de un reactivo la cual será trabajada en fracción molar para este estudio y  $n$  representa el orden de reacción respecto al reactivo  $C_A$ .



## 2. Determinar los parámetros de Arrhenius.

La dependencia de la expresión de velocidad en función de la temperatura se representa mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (6.4.3)$$

Donde  $A$  es el **factor de frecuencia** y funciona para un intervalo bastante amplio de temperatura,  $E_a$  es la **energía de activación**. La ecuación (6.4.3) muestra que la constante de velocidad es directamente proporcional al factor de frecuencia y el signo negativo asociado al exponente  $E_a/RT$  indica que la constante de velocidad disminuye conforme aumenta la energía de activación y aumenta conforme la temperatura se incrementa.

Para fines de distinción la energía de activación intrínseca -energía en la capa de reacción-, será denotada como  $E_{ai}$  y la energía de activación aparente de la reacción será  $E_{aa}$ ,  $R$  aquí representa la **constante de los gases** para este estudio se consideró el valor de 1.987 cal/g mol K y  $T$  la **temperatura absoluta** en grados Kelvin.

Cabe señalar que si  $E_{aa}$  es menor a 20 Kcal/mol, significa que la reacción presenta problemas de transferencia de masa externa a la partícula y esto implicaría que hay que modificar el sistema de reacción, como establecer la velocidad de flujo de gas adecuada.

Si  $E_{aa}$  es mayor o igual a 20 kcal/mol, puede ser que la conversión de la partícula se deba por reacción química, pero no se puede saber a ciencia cierta si este valor realmente corresponda a la energía de activación intrínseca.

### 3. Si $E_{aa}$ es mayor o igual a 20 kcal/mol

Entonces se obtiene las resistencias que controlan la reacción, así como los parámetros de constante de velocidad en el sólido, coeficiente de difusión efectiva del ajuste de datos que se obtienen experimentalmente.

### 4. Energía de activación intrínseca $E_{ai}$ ,

La cual si es aproximadamente igual a  $E_{aa}$  indica que el proceso está controlado en su mayor parte por la reacción química.

### 5. Obtener el modelo matemático de la cinética

Considerando la combinación de las resistencias que afectan la reacción.

### 6. Encontrar el paso determinante de la reacción

Graficando la contribución a la conversión de cada resistencia con respecto al tiempo.

## 7. Experimentación Cinética.

### 7.1 Metodología

#### 7.1.1 Obtención de Datos Experimentales

Para determinar el rango de temperatura y concentraciones a los cuales se hizo la evaluación de la cinética de absorción, se efectuó una gráfica de temperatura contra presión parcial de CO<sub>2</sub> (Figura 7.1.1) la cual se obtuvo por medio del programa HSC Chemistry 5.1.

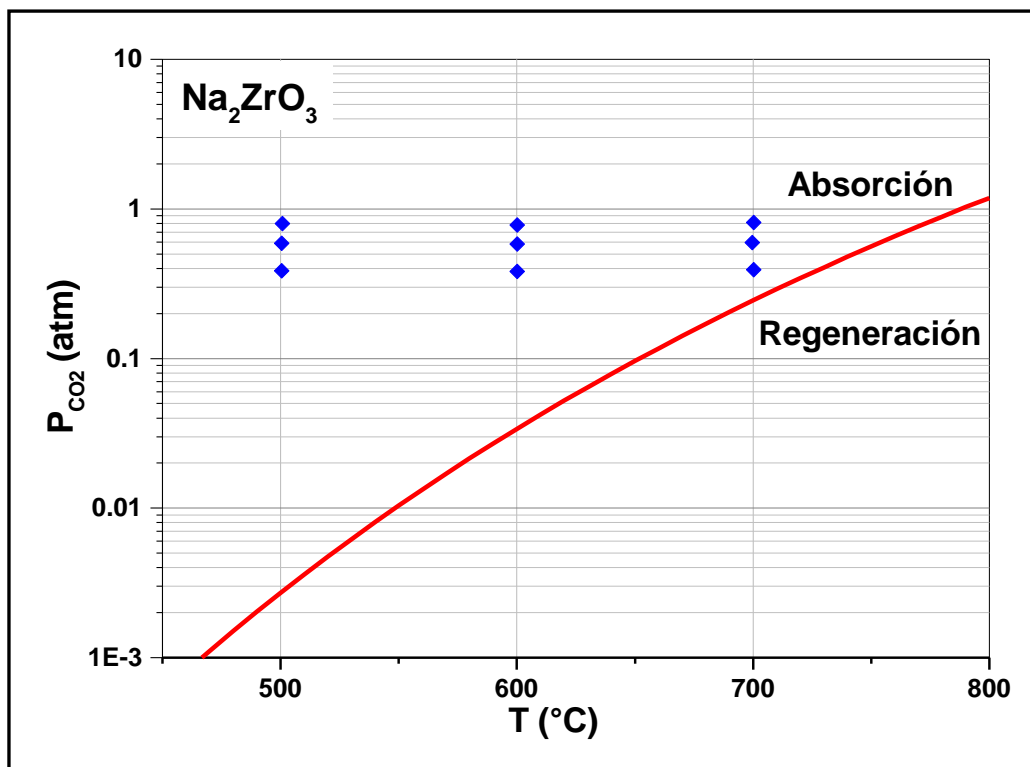


Figura 7.1.1 Presión Parcial de CO<sub>2</sub> vs Temperatura para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

En la tabla 7.1.1 se muestran las condiciones de operación para determinar la cinética.

Tabla 7.1.1 Condiciones de operación para determinar la cinética de absorción de CO<sub>2</sub>

Temperatura °C	Concentración (%) CO <sub>2</sub>
500	40
500	60
500	80
600	40
600	60
600	80
700	40
700	60
700	80

Los gases empleados para la evaluación del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  como sorbente de  $\text{CO}_2$  mediante termogravimetría (TGA) fueron gases comprimidos de alta pureza los cuales se obtuvieron de cilindros comerciales.

El  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  que se utilizó para el estudio cinético fue sintetizado por el método convencional (reacción en estado sólido). Este método de síntesis fue seleccionado, ya que, como se observó en la Figura 5.5 este material no presenta, en apariencia, problemas difusionales fuertes.

Cerca de 20 mg de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se depositan en el portamuestras del reactor de TGA, inmediatamente se introduce gas inerte (se empleó Ar) y se cierra el reactor, posteriormente para efectuar la reacción la temperatura se eleva de 25 °C a la temperatura a la cual se correrá el proceso de sorción (500, 600 ó 700°C) con una rampa de calentamiento de 15°C/min. Cuando la temperatura de reacción es alcanzada se introduce el gas reactivo ( $\text{CO}_2$ ) a un flujo de 150  $\text{cm}^3/\text{min}$ , para después retirar los gases y por último el reactor es enfriado.

### **7.1.2 Selección del Flujo de Gas**

La velocidad de flujo volumétrico de gas se varió de un intervalo de 100 a 200  $\text{cm}^3/\text{min}$  con la finalidad de determinar el efecto del cambio de velocidad de flujo volumétrico con respecto a la velocidad de reacción. La finalidad de este objetivo fue disminuir al máximo las limitaciones de transferencia de masa externa. La región de flujo volumétrico cuando la variación de la velocidad es despreciable, es donde se considera, que el sistema se encuentra libre de limitaciones cinéticas debido a transferencia de masa externa.

Para descartar la transferencia de masa externa se corrieron en el TGA pruebas para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  usando concentraciones de  $\text{CO}_2$  de 40, 60 y 80% a una temperatura de 600 °C. A partir de los datos generados (los cuales no se presentan en el texto) se determinó que la velocidad de reacción no mostró variaciones significativas para un flujo de gas igual o mayor a 150  $\text{cm}^3/\text{min}$ , por lo que este flujo fue el seleccionado para el análisis cinético.

## **7.2 El Método de Velocidades Iniciales**

### **7.2.1 Obtención de la Velocidad de Reacción**

Los datos que derivan de un termograma de tiempo de reacción contra  $M/M_0$ , son razonablemente lineales para un período de tiempo después del inicio de la reacción. El período de tiempo en el cual el perfil de cambio  $M/M_0$  vs  $t$  es una línea recta de pendiente proporcional a la velocidad inicial de reacción.

La velocidad para el proceso de absorción del  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  fue evaluada para cada una de las condiciones de operación descritas en tabla 7.1.1. En la Figura 7.2.1 se muestra el método de velocidades iniciales para una de las pruebas de absorción.

Cualquier análisis que requiera de la aproximación a una pendiente, para la obtención de datos, está sujeto a error. Sin embargo, para este caso, los datos

obtenidos son suficientes para permitir conclusiones razonables a partir de los gráficos.

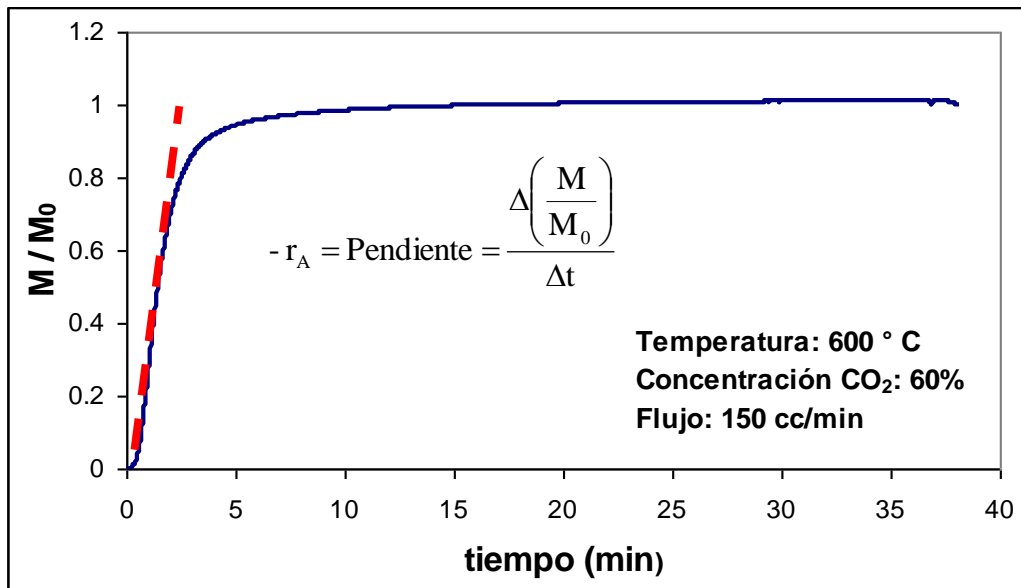


Figura 7.2.1 Método de Velocidades Iniciales

La velocidad inicial fue evaluada en la porción lineal de la línea recta de  $M/M_0$  vs  $t$  utilizando la siguiente expresión:

$$-r_A = \text{Pendiente} = \frac{\Delta(M/M_0)}{\Delta t} \quad (7.2.1)$$

Donde:

- $r_A$  = velocidad de reacción ( $s^{-1}$ )
- $M_0$  = masa inicial de la muestra al comienzo de la reacción (mg)
- $M$  = masa de la muestra (mg), después del inicio de la reacción.
- $M / M_0$  = relación del cambio de masa adimensional.
- $t$  = tiempo de reacción (s).

### 7.2.2 Determinación de la Constante de Velocidad

Para determinar la constante de velocidad se emplea la ecuación general de velocidad ecuación (6.4.2). Graficando la concentración de  $CO_2$ ,  $[A]$  vs  $r_A$  se obtiene una isoterma cuya pendiente obtenida es la constante de velocidad  $k$ .

### 7.2.3 Determinación del Orden de Reacción

Para obtener el orden de reacción se lineariza (aplicar logaritmos) a la ecuación general de velocidad (ecuación 6.4.2), obteniendo la siguiente ecuación:

$$\ln r_A = -\ln k - n \ln [A] \quad (7.2.3)$$

En la ecuación anterior;  $[A]$  representa la concentración del reactivo gaseoso en este caso  $\text{CO}_2$ . Graficando  $\ln [A]$  vs  $\ln rA$ , la pendiente de la línea que se obtiene representa el orden de reacción.

### 7.2.4 Energía de Activación Aparente.

De la misma manera que para el orden de reacción se lineariza la ecuación de Arrhenius (ecuación 6.4.3) para obtener la ecuación:

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (7.2.4)$$

La pendiente de la línea recta que resulta de graficar  $1/T$  vs  $\ln k$  es el valor de la energía de activación entre la constante universal de los gases y la exponencial de la intersección con el eje nos da el valor del factor de frecuencia que representa la frecuencia de colisiones.

## 7.3 Resultados y Discusión de los Datos Experimentales de la Cinética de Reacción.

### 7.3.1 Efecto de la Temperatura

En la Figura 7.3.1 se puede observar el efecto de la temperatura en la velocidad del proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  para una misma concentración y mismo tiempo.

Se puede notar como a medida que la temperatura aumenta la velocidad de reacción se incrementa significativamente. Este efecto se verá reflejado, como se mencionó anteriormente, en los resultados de las constantes de velocidad y es asociado a un fenómeno exclusivamente cinético.

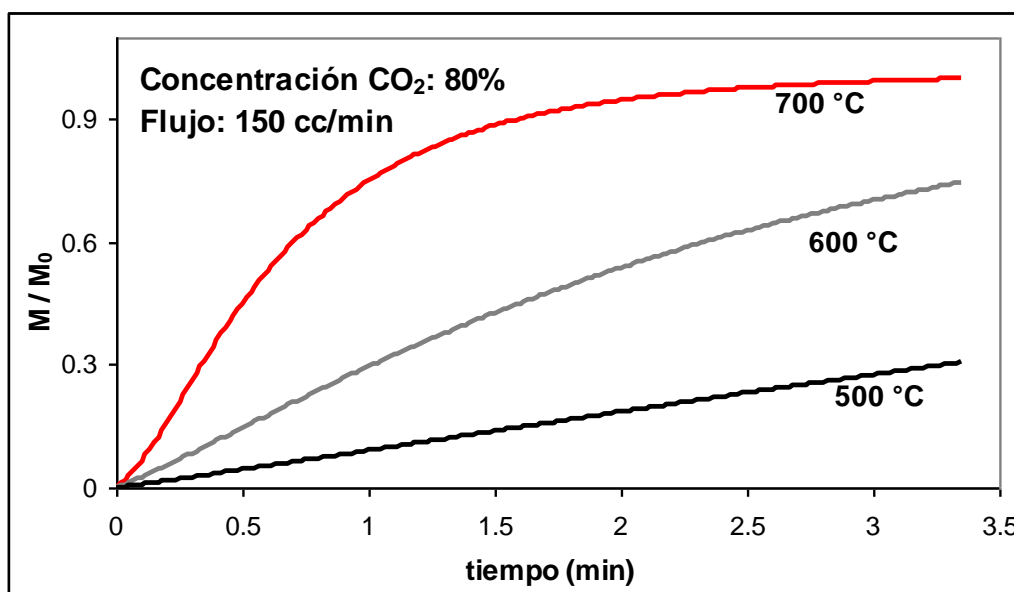


Figura 7.3.1 Efecto de la Temperatura en la Cinética a una misma Concentración de  $\text{CO}_2$

### 7.3.2 Efecto de la Concentración del Gas

La concentración del gas juega un papel tan importante en la cinética de reacción como el efecto que presenta la temperatura, ya que según se observa en la Figura 7.3.1, la cual es una gráfica de tiempo contra  $M/M_0$ , la concentración afecta considerablemente la cinética de reacción a una misma temperatura.

Sin embargo, este efecto no es constante conforme aumenta la concentración de  $\text{CO}_2$  dado que se distingue una cinética de sorción significativamente más lenta para la concentración de  $\text{CO}_2$  al 40 %, respecto a las cinéticas que presentan las concentraciones de  $\text{CO}_2$  mayores (60 y 80%). El efecto que genera en la velocidad de reacción la variación en la concentración sugiere un comportamiento cinético de primer orden: el incremento en la velocidad de reacción es directamente proporcional al cambio en la concentración del  $\text{CO}_2$

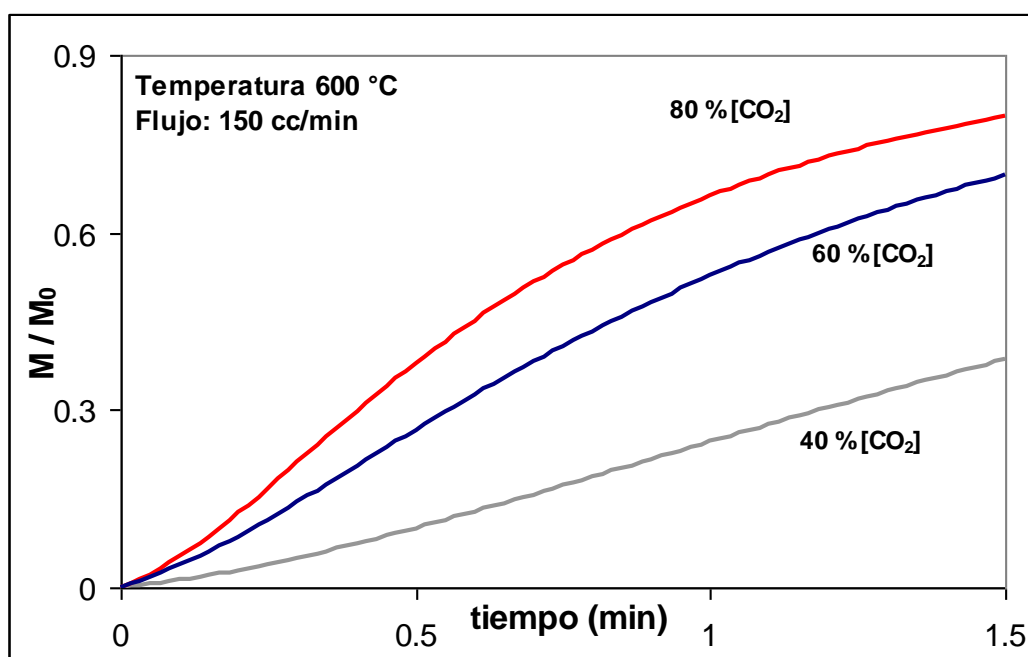


Figura 7.3.2 Efecto de la Concentración de  $\text{CO}_2$  en la Cinética de Reacción a 600 °C

### 7.3.3 Orden de Reacción

La Figura 7.3.3 muestra la determinación del orden de reacción con respecto al  $\text{CO}_2$  evaluado bajo las condiciones de operación señaladas con anterioridad.

El rango en el que se encuentran los valores de orden de reacción va de 1.12 a 500 °C, 1.06 a 600 °C y 1.14 para 700 °C, los cuales al promediarlos resulta un valor de 1.1. La correlación de los coeficientes de las regresiones lineales para cada temperatura, fue aproximadamente 1, lo que confirma una cinética global de primer orden con respecto al  $\text{CO}_2$ .

La desviación de 0.1 que se obtuvo para el orden de reacción puede deberse a la variación intrínseca del experimento del sistema de reacción, principalmente debido a las variaciones de flujo volumétrico de los rotámetros empleados.

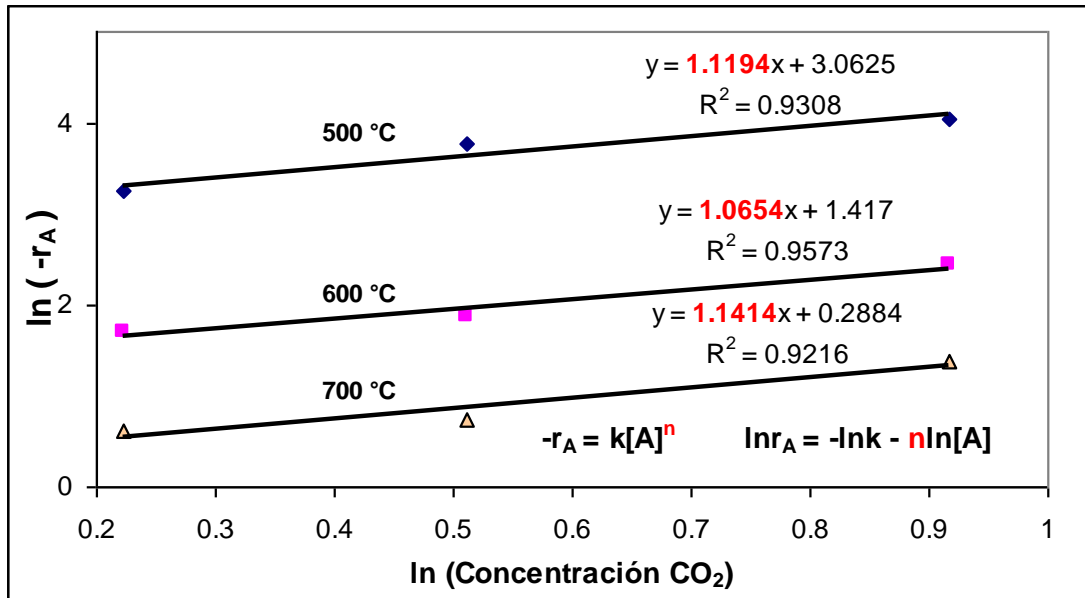


Figura 7.3.3 Determinación del Orden de Reacción

### 7.3.4 Constante de Velocidad

En la Figura 7.3.4 se presenta la gráfica para la obtención de la constante de velocidad, en ella se observa la dependencia directa con respecto a la temperatura tal como lo señala la ecuación general de velocidad; así para la temperatura de 500 °C la constante de velocidad es menor que la de 600 °C, la que a su vez es mucho menor que la constante de velocidad a 700 °C. Esto corrobora los resultados del efecto importante que tiene la temperatura en la cinética de reacción.

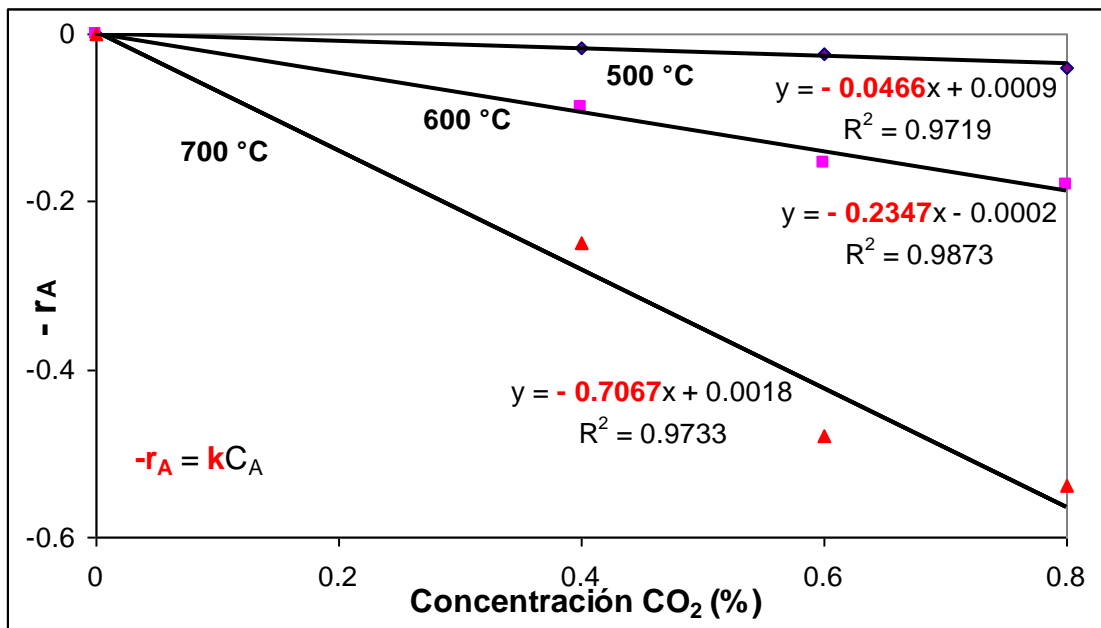


Figura 7.3.4 Determinación de la Constante de Velocidad

### 7.3.5 Energía de Activación Aparente

La energía de activación aparente que se obtuvo para la absorción del CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> resultó ser 20.37 kcal/mol (Figura 7.3.5). Esta energía pertenece a la energía necesaria para la formación o destrucción de enlaces químicos, de tal forma se puede predecir que la reacción química es quien controla el proceso de absorción dado que este valor es mayor a 20 kcal/mol [26].

Para comprobar que no existen problemas difusionales fuertes más adelante se determinará la energía de activación intrínseca como se enunció en el paso 4 de la sección 6.4

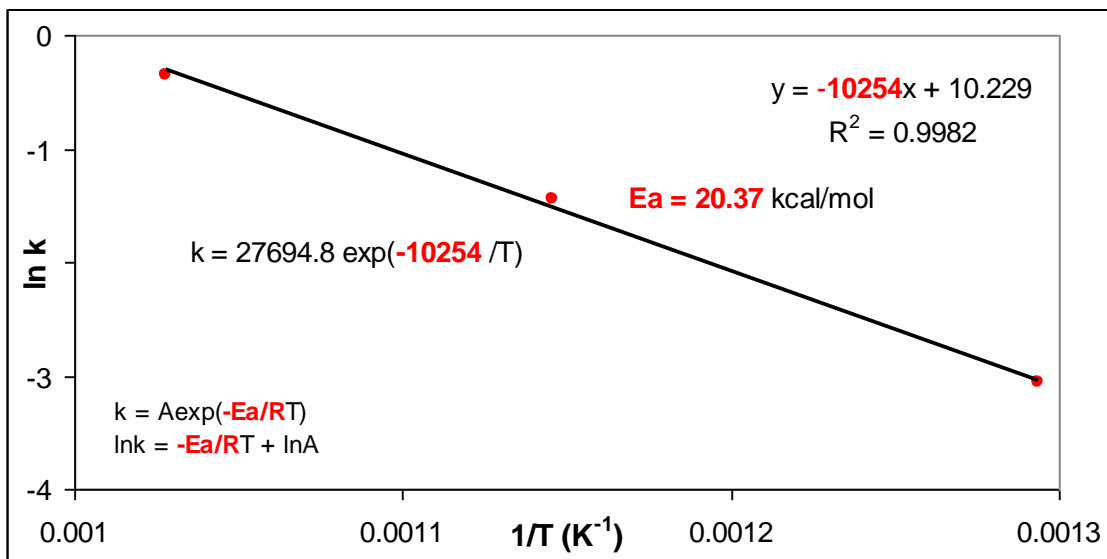


Figura 7.3.5 Energía de Activación Aparente

La ecuación de velocidad basada en el método de la velocidad inicial para la absorción de CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puede expresarse como

$$-r_{CO_2} = 27694.8 \exp(-20.37/RT) y_{CO_2} \quad (7.3.5)$$

Donde  $r_{CO_2}$  tiene unidades (s<sup>-1</sup>),  $Ea$  tiene unidades de kcal/mol y  $y_{CO_2}$  está dada en fracción molar.



## 7.4 Error Estándar de los Parámetros Cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos: constante de velocidad  $k$ , orden de reacción  $n$  y energía de activación aparente  $Ea_a$  se efectuó mediante ajuste empleando regresión lineal con mínimos cuadrados.

Claro está que los ajustes de los parámetros mencionados conllevan un determinado error relacionado con los datos experimentales, este error es llamado error estándar ( $s_{y/x}$ ) de la aproximación y se puede describir como una "desviación estándar" ( $s_y$ ) de la línea de regresión obtenida para cada uno de los ajustes. La eficiencia del ajuste puede ser cuantificada mediante el coeficiente de correlación el cual se obtiene a partir de la diferencia entre la desviación estándar original y el error estándar [29].

En la tabla 7.4 se muestra los resultados para la desviación estándar, error estándar y coeficiente de correlación para cada uno de los ajustes a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros cinéticos.

**Tabla 7.4 Desviación Estándar, Error Estándar y Coeficiente de Correlación para los Ajustes de los Parámetros Cinéticos Obtenidos Mediante Regresión con Mínimos Cuadrados**

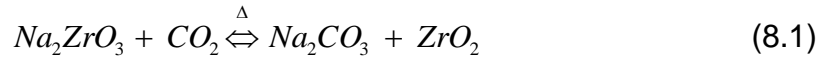
Parámetro Cinético		Desv. Std. ( $s_y$ )	Error Std. ( $s_{y/x}$ )	Coef. Correl. ( $r^2$ )
Orden de Reacción ( $n$ )	500 °C	0.4040	0.1503	0.9307
	600 °C	0.3792	0.1108	0.9573
	700 °C	0.3380	0.1159	0.9216
Constante de Velocidad ( $k$ )	500 °C	0.0161	0.0033	0.9718
	600 °C	0.0807	0.0111	0.9873
	700 °C	0.2447	0.0490	0.9733
Energía de Activación Aparente ( $Ea_a$ )		1.3676	0.0827	0.9982

En la tabla 7.4 se observa que para cada pareja de datos de desviación estándar - error estándar se tiene la siguiente relación  $s_{y/x} < s_y$ , [29] lo que indica que el modelo de regresión lineal es aceptable, así como que más del 90% de los datos se explica mediante el modelo lineal para cada uno de los ajustes de la obtención de los parámetros cinéticos.

## 8. Resultados y Discusión de la Modelación

En el capítulo 6 se presentó el desarrollo matemático del modelo del núcleo sin reaccionar y de sus parámetros involucrados necesarios para ajustar los resultados experimentales a este modelo. En este capítulo concierne a la presentación y análisis de resultados se busca ajustar el modelo con los datos experimentales.

Recordando la reacción motivo de este trabajo



La ecuación que describe el tiempo total para que se lleve a cabo la reacción completa es

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} x + \frac{1}{S_g} [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] + \frac{1}{S_r} [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (6.3.26)$$

El tiempo en la ecuación (6.3.26) es función de las resistencias por transferencia de masa  $S_m$ , difusión a través de la capa de ceniza  $S_g$  y reacción química  $S_r$  como se mencionó en el capítulo 6, ecuaciones (6.3.27), (6.3.28) y (6.3.29). Cada una de las resistencias a su vez está determinada por valores constantes que afectan en común a las tres como son: coeficiente estequiométrico del reactivo sólido ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) cuyo valor 1 es obtenido a partir del balance de la reacción (8.1), densidad del reactivo sólido ( $\rho_s = 4.74 \text{ g/cm}^3$ ), la cual se obtuvo mediante un picnómetro utilizando el principio de Arquímedes

$$\rho_s = \frac{\text{peso de muestra}}{V_T - \left( \frac{(\text{peso picnómetro} + \text{peso de muestra}) - \text{peso de muestra}}{\rho_{H_2O}} \right)} \quad (8.2)$$

Donde  $V_T$  es el volumen total dado por el volumen del agua más volumen de muestra.

La concentración inicial para el  $\text{CO}_2$  se obtuvo utilizando la ley del gas ideal

$$C_{A0} = \frac{Py_A}{RT} \quad (8.3)$$

Donde  $C_{A0}$  es la concentración inicial del  $\text{CO}_2$  en  $\text{mol/cm}^3$ ;  $P$  es la presión total en atmósferas, la cual en este estudio fue de 1 atm;  $y_A$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  utilizada para la prueba en % mol (40, 60 ó 80%- condiciones de operación);  $R$  es la constante de los gases ideales;  $82.06 \text{ atm cm}^3/\text{mol K}$ ;  $T$ , temperatura absoluta K (773.15, 873.15 y 973.15 K). Para el cálculo de las resistencias se utilizó el radio promedio de tamaño de partícula equivalente del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , que como se mencionó anteriormente, fue determinado por dispersión de luz y tiene un valor de  $r = 4.265 \text{ e}^{-04} \text{ cm}$ .

## 8.1 Determinación de los Coeficientes de Resistencias del Modelo

La ecuación (6.3.26) se ajustó para conocer los coeficientes descritos por cada una de las resistencias para cada gráfica de conversión ( $X$ ) vs tiempo obtenida a partir de los datos experimentales del TGA. Para el ajuste se empleó la sección de optimización del software Origin versión 3 (1993). Este software minimiza la diferencia entre valores experimentales de tiempo  $t$ , a una conversión dada y calcula el valor de  $t$  a partir de la conversión ajustando los coeficientes  $S_r$ ,  $S_g$  y  $S_m$ .

Cabe señalar que como se mencionó en la sección 7.3.1 la resistencia por transferencia de masa fue minimizada al seleccionar el flujo de gas para la experimentación cinética por lo que al ajustar los parámetros su valor fue tan insignificante que no se consideró en los resultados de ajuste de la tabla 8.1

**Tabla 8.1 Valores de  $S_r$  y  $S_g$  obtenidos por ajuste a partir de la ecuación (6.3.26)**

Temperatura (° C)	[CO <sub>2</sub> ] (%)	$S_r$		$S_g$		Chi <sup>2</sup>
		Mejor Ajuste	±Error	Mejor Ajuste	±Error	
500	40	0.05087	0.001331	0.5564	0.004704	1.02835
500	60	0.05687	0.00144	0.8939	0.10896	0.57049
500	80	0.08209	0.00214	1.39594	0.22688	0.21046
600	40	0.17962	0.00696	0.87497	0.09452	0.05437
600	60	0.32588	0.01246	1.49569	0.11663	0.01035
600	80	0.55412	0.01293	1.7665	0.21076	0.00272
700	40	0.55547	0.01655	1.2832	0.08367	0.00143
700	60	1.53244	0.11262	2.36365	0.25444	0.00047
700	80	1.75806	0.18207	2.52364	0.35311	0.00062

La tabla 8.1 muestra los valores de los ajustes para los coeficientes  $S_r$  y  $S_g$  con sus errores y chi cuadrada ( $\chi^2$ ) correspondiente.

Los coeficientes con errores relativamente pequeños, indican que las resistencias por reacción química y/o difusión, juegan un papel muy importante en la determinación de la cinética del proceso de absorción de CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Mediante los resultados de la tabla anterior, si se hace una comparación de errores para los coeficientes  $S_r$  y  $S_g$  de cada una de las pruebas, se puede anticipar que la resistencia por reacción química es quien controla la reacción en todas las corridas.

## 8.2 Determinación de la Constante de Velocidad Intrínseca y Coeficiente de Difusión

A partir de los ajustes para los coeficientes  $S_r$  y  $S_g$  podemos determinar la constante de velocidad intrínseca y coeficiente de difusión empleando las ecuaciones (6.3.29) y (6.3.28) respectivamente. Los valores son presentados en la tabla 8.2.

**Tabla 8.2 Resultados obtenidos para la constante de velocidad intrínseca superficial y coeficiente de difusión.**

Temperatura (°C)	[CO <sub>2</sub> ] (%)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm <sup>3</sup> /mol*s*cm <sup>2</sup> )	$D_g \times 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /s)
500	40	8.81	6.84
600	40	35.12	12.16
700	40	121.05	19.87
500	60	6.56	7.33
600	60	42.48	13.86
700	60	222.65	24.41
500	80	7.10	8.59
600	80	54.17	12.28
700	80	191.57	19.54

En la tabla 8.2 se observa como conforme aumenta la temperatura de reacción la constante de velocidad intrínseca superficial tiene un cambio muy grande respecto a su orden de magnitud independientemente de la concentración, en cambio para el coeficiente de difusión el cambio de magnitud se conserva aproximadamente constante entre una temperatura y otra.

Estos resultados dan una idea clara del comportamiento que seguirán las contribuciones de resistencias con respecto a la temperatura, ya que puesto que  $S_r$  depende directamente de la constante de velocidad intrínseca (ecuación 6.3.29) y como el tiempo total es inversamente proporcional a la contribución de resistencia por reacción química (ecuación 6.3.26) se puede notar que a mayor temperatura de reacción, la contribución por reacción química disminuye cuando se compara con las contribuciones a menores temperaturas. Por tanto se puede resumir que la contribución de la resistencia por reacción química se ve afectada fuertemente por la temperatura.

Para el caso del coeficiente de difusión del gas dado que presenta un cambio menor con respecto a la temperatura, como ya se mencionó, su contribución en el tiempo total permanecerá casi constante.

### 8.3 Energía de Activación Intrínseca

De la misma forma que se determinó la energía de activación aparente, (sección 7.3.5) se puede calcular la energía de activación intrínseca dado que ya se conocen los valores para la constante de velocidad intrínseca de reacción (superficial) a las diferentes temperaturas y concentraciones de CO<sub>2</sub> de experimentación. Entonces mediante la linearización de la ecuación de Arrhenius y graficando  $1/T$  vs  $\ln k_s$  (Figura 8.3) se obtiene la energía de activación intrínseca.

La Figura 8.3 muestra que el valor de la energía de activación intrínseca es 23.52 kcal/mol que es bastante aproximada a la energía de activación aparente cuyo valor fue 20.37 kcal/mol lo que sugiere que el proceso es controlado principalmente por la reacción química.

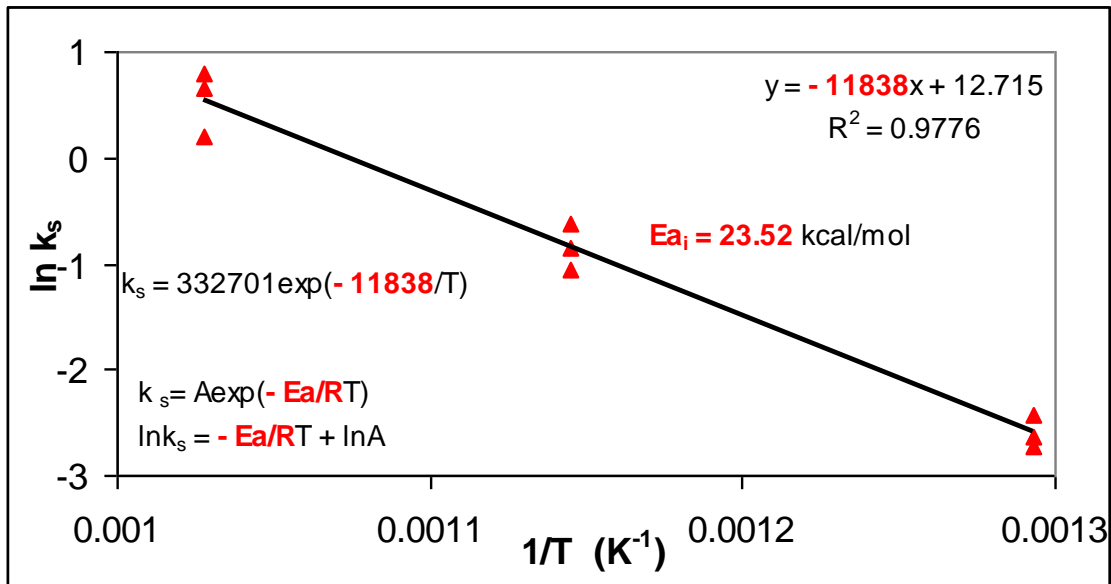


Figura 8.3 Energía de Activación Intrínseca

#### 8.4 Energía de Activación Difusional.

Para que un proceso se considere que no presenta problemas difusionales fuertes, deberá tener una energía de activación difusional menor de 20 kcal/mol [26], ya que de lo contrario, esta energía influirá negativamente en la energía de activación aparente, la cual será menor a la intrínseca, sugiriendo que las características físicas del material originan problemas de difusión y se tendrá la necesidad de modificar estas características para así disminuir dichos problemas.

En la Figura 8.4 se muestra la determinación de la energía de activación difusional. Esta energía de activación se obtuvo de la misma manera que la energía de activación aparente e intrínseca, dado que el producto de difusión a través de la capa de ceniza guarda una relación directamente proporcional con  $D_g$  (ecuación 6.3.28) y esta a su vez mantiene una dependencia con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ecuación 8.4) si el material es no poroso. Las características texturales (nula porosidad) del  $Na_2ZrO_3$  en estudio, las cuales fueron demostradas mediante la caracterización por área superficial BET con un valor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  (sección 5.2) y una morfología compuesta de partículas esféricas no porosas de aproximadamente igual tamaño (sección 5.3), permiten el empleo de la relación de Arrhenius para determinar la energía difusional que posee el sistema:

$$D_e = A \exp(-E_{ad}/RT) \quad (8.4)$$

Donde  $E_{ad}$  representa la energía de activación difusional.

Como se puede observar en la Figura 8.4 la energía de activación difusional tiene un valor de 7.67 kcal/mol el cual está muy por debajo de 20 kcal/mol. Este valor sugiere que el comportamiento cinético de la absorción de  $CO_2$  que exhibe el aceptor en estudio, no está modificado por limitaciones difusionales importantes.

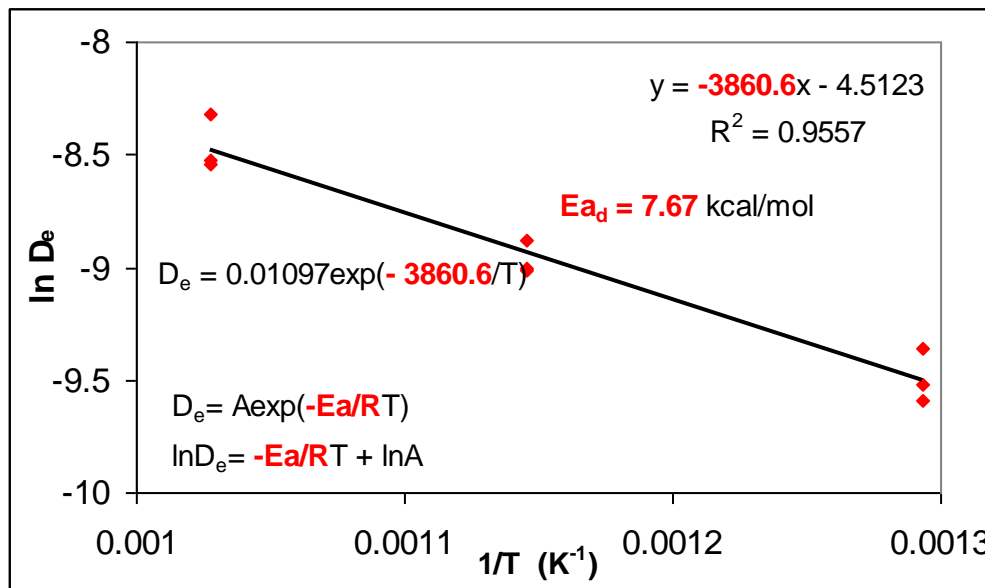


Figura 8.4 Energía de Activación Difusional

### 8.5 Error Estándar de la Energía de Activación Intrínseca y Energía de Activación Difusional

De la misma manera en que se obtuvo la desviación estándar, error estándar y coeficiente de determinación para los parámetros cinéticos, se puede cuantificar el error para la energía de activación intrínseca y energía de activación difusional; tabla 8.5, calculadas mediante regresión con mínimos cuadrados.

Tabla 8.5 Desviación Estándar, Error Estándar y Coeficiente de Correlación para los Ajustes de las Energía de Activación Intrínseca y Difusional Obtenidas Mediante Regresión con Mínimos Cuadrados

Energía de Activación ( $E_{a_i}$ )	Desv. Std. ( $s_y$ )	Error Std. ( $s_{y/x}$ )	Coef. Correl. ( $r^2$ )
Intrínseca ( $E_{a_i}$ )	1.3811	0.2211	0.9775
Difusional ( $E_{a_d}$ )	0.4555	0.1025	0.9557

El error estándar para ambas energías resultó menor que la desviación estándar, esto indica que el modelo de ajuste utilizando regresión lineal con mínimos cuadrados es aceptable.

El coeficiente de correlación indica que más del 95% de los datos originales se explica usando el modelo lineal para ambas energías.

## 8.6 Modelo Matemático de la Absorción del CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

La resistencia por reacción química es dependiente de  $k_s$  y  $C_{A0}$ , la cual es función de la temperatura y de fracción mol del CO<sub>2</sub> por lo que la expresión matemática resultante es

$$S_r = \frac{A \exp(-Ea_i / RT) C_{A0}}{\rho_s r} \quad (8.6.1)$$

Y para la resistencia por difusión a través de la capa de ceniza la cual depende de  $D_g$  y  $C_{A0}$  las que en turno son función de la temperatura y fracción mol de CO<sub>2</sub> la expresión matemática es

$$S_g = \frac{A \exp(-Ea_d / RT) C_{A0}}{\rho_s r^2} \quad (8.6.2)$$

Sustituyendo los valores constantes y obtenidos:  $A$ ,  $-Ea_i$ ,  $R$ ,  $\rho_s$  y  $r$  en la ecuación (8.6.1) y  $A$ ,  $-Ea_d$ ,  $R$ ,  $\rho_s$  y  $r$  para la ecuación (8.5.2) y después sustituyéndolos en la ecuación (6.3.26) encontramos el modelo matemático que describe el proceso de absorción de CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

$$t_{total} = \frac{1}{3 \times 10^{10} C_A \exp(-23522 / RT)} \left[ 1 - (1 - X)^{1/3} \right] + \frac{1}{1.4 \times 10^7 C_A \exp(-7671 / RT)} \left[ 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] \quad (8.6.3)$$

Como la resistencia por transferencia de masa fue eliminada, la ecuación (8.6.3) es expresada únicamente en función de la resistencia por difusión a través de la capa de ceniza y resistencia por reacción química.

La Figura 8.6 muestra una gráfica de  $t$  vs conversión fraccional mostrando un comparativo entre una prueba de datos experimentales y la aplicación del modelo de la ecuación (8.6.3).

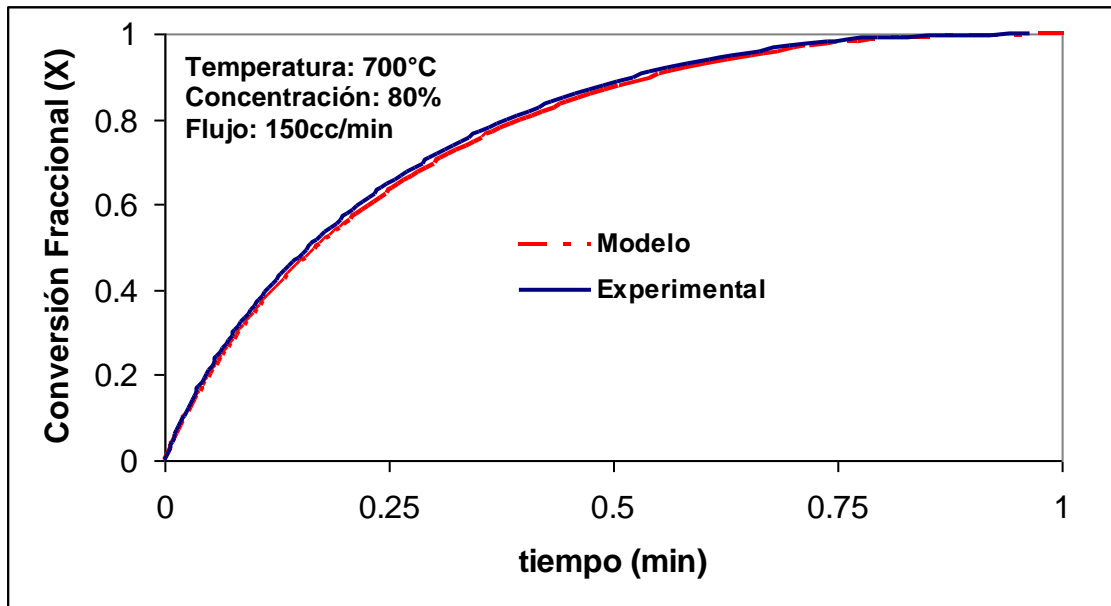


Figura 8.6 Comparación del Modelo con los Datos Experimentales

En la Figura 8.6 se observa que el modelo de núcleo sin reaccionar representa en forma muy adecuada a los fenómenos que toman lugar en la absorción de  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  ya que el grado de predicción entre los valores experimentales y el modelo obtenido es bastante alto.

### 8.7 Paso Determinante de la Reacción

El paso determinante de la reacción se obtiene a partir de una gráfica de conversión fraccional ( $X$ ) vs resistencia relativa Figura 8.7.1.

Las resistencias por reacción química  $A(X)$  y difusión en la capa de ceniza  $B(X)$ , están dadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$A(X) = \frac{(1 - (1 - X)^{1/3})}{S_r t} \quad (8.7.4)$$

$$B(X) = \frac{(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X))}{S_g t} \quad (8.7.5)$$

En la Figura 8.7.1 se presenta la variación de la resistencia relativa en función a la conversión fraccional, bajo una concentración de  $\text{CO}_2$  al 80% y a 700 °C, donde se observa que para la absorción de  $\text{CO}_2$  el paso determinante de la reacción es la resistencia por reacción química, ya que su mínima contribución en la resistencia total de la reacción es ~ 63 %, mientras que la máxima contribución por difusión alcanza el 37 % de la resistencia total, hacia el final de la reacción.



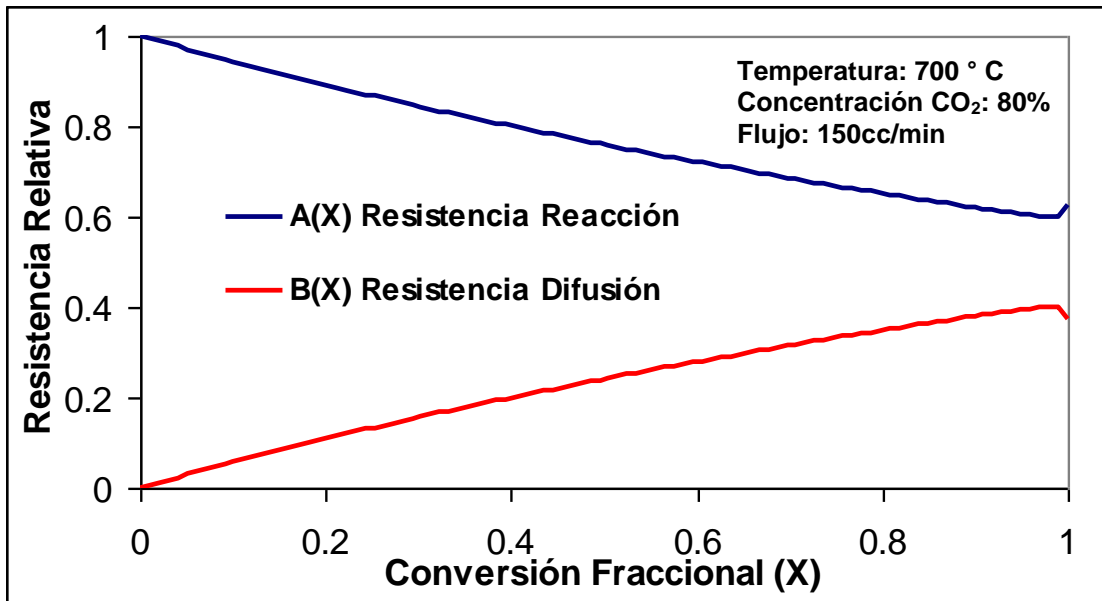


Figura 8.7.1 Paso Determinante de la Reacción

La variación de la resistencia relativa en función a la conversión fraccional, bajo una concentración de CO<sub>2</sub> del 80% y a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 8.7.2, donde claramente se aprecia que el valor de la resistencia por reacción química aumenta al disminuir la temperatura, mientras la resistencia de difusión disminuye su contribución a la misma temperatura, esto dado que ambas (resistencias) son complementarias para obtener el tiempo total del modelo matemático que describe la cinética de la reacción mediante la ecuación 8.6.3.

Este comportamiento confirma lo discutido en la sección 8.2 respecto a la relación que mantiene la temperatura de reacción con respecto a la constante de velocidad intrínseca (mayor valor a mayor temperatura) y al coeficiente de difusión (cambios despreciables en el valor a cambios considerables en la temperatura).

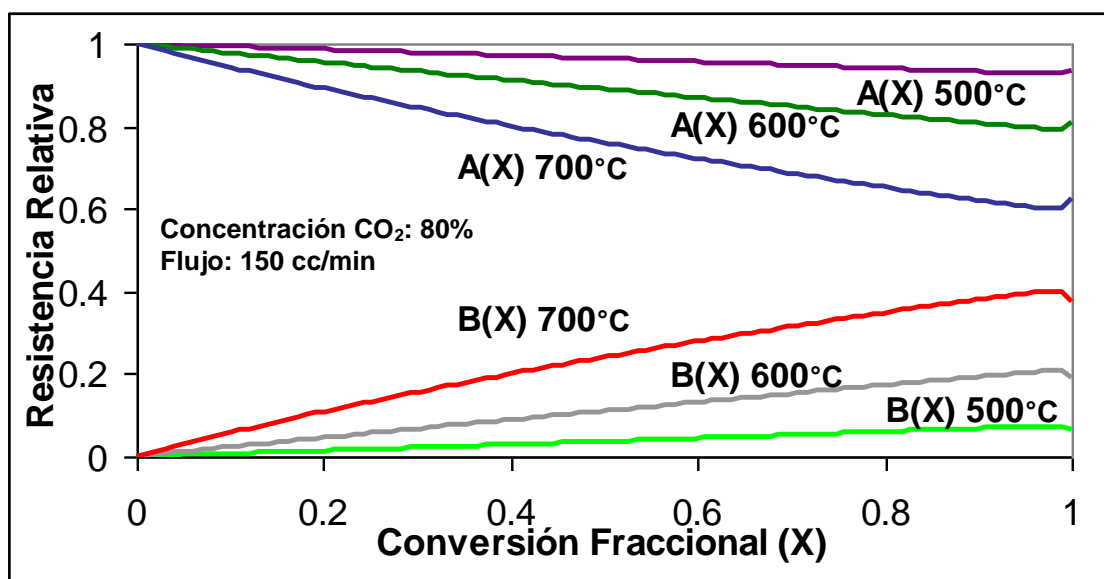


Figura 8.7.2 Comparación del Paso Determinante de la Reacción a las Diferentes Temperaturas de Reacción

## 9. Conclusiones

### Método Alternativo de Síntesis

- ◆ Mediante el análisis termodinámico se verificó la reacción de síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  por el método alternativo de suspensión impregnada a partir de hidróxidos.
- ◆ Se sintetizó satisfactoriamente por el método alternativo de suspensión impregnada mediante hidróxidos el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  como absorbente de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas.
- ◆ Se observó también con el análisis termodinámico que la temperatura de síntesis del aceptor obtenido mediante suspensión impregnada puede ser disminuida considerablemente.
- ◆ Mediante el método alternativo de síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se obtuvo un incremento en mezclado de los precursores lo cual se reflejó en la homogeneidad de la muestra reaccionante y que dio como consecuencia una mayor capacidad de captura comparada con la que presenta el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenido por el método tradicional.
- ◆ Los problemas difusionales del material absorbente preparado por suspensión impregnada pueden atribuirse a alta resistencia por difusión interparticular que se refleja en una lenta cinética de absorción de  $\text{CO}_2$ .

### Estudio Cinético

- ◆ A partir de los termogramas de sorción de  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por reacción en estado sólido se obtuvieron las velocidades iniciales las cuales resultaron consistentes con la dependencia de primer orden respecto a la concentración de  $\text{CO}_2$ .
- ◆ La energía de activación aparente de la reacción sólido-gas fue 20.37 kcal/mol, lo cual sugiere que la resistencia por reacción es la que determina la cinética de la reacción.

### Modelación de la Absorción de $\text{CO}_2$ por el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

- ◆ Mediante el ajuste del modelo se determinó que la resistencia por transferencia de masa es despreciable.
- ◆ La solución aproximada del modelo de núcleo sin reaccionar, describe de forma satisfactoria el comportamiento de la absorción de  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .
- ◆ La dependencia de los coeficientes resistencia por reacción química y difusión con respecto a la concentración del  $\text{CO}_2$  es de primer orden y con respecto a la temperatura es función de Arrhenius.

- ◆ El valor de la energía intrínseca resultó ser 23.52 kcal/mol, que es bastante aproximado al valor de energía de activación aparente, confirmando que la reacción química controla la cinética de la reacción.
- ◆ La energía de activación difusional fue 7.67 kcal/mol, indicando que la reacción de absorción de CO<sub>2</sub> por el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> no presenta problemas difusionales importantes.
- ◆ El paso determinante de la velocidad de reacción es la reacción química, aumentando su contribución al disminuir la temperatura.

## 10. Trabajo a Futuro

El método de síntesis propuesto puede ser optimizado mediante las siguientes recomendaciones:

- De acuerdo a la morfología de la muestra sintetizada por suspensión impregnada observada por SEM, podría ser posible separar los aglomerados mediante un proceso de sonicación dando como resultado menores tamaños de partícula y posiblemente disminuir los problemas difusionales que se presentan durante la reacción.
- Según el análisis termodinámico y los resultados de síntesis por el método alternativo indican que es posible sintetizar el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a menores temperaturas que las reportadas en este trabajo a fin de evitar la sinterización observada mediante la calcinación a  $900^\circ\text{C}$ .
- Estudiar y modelar la cinética de absorción de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sintetizado por el método alternativo en el rango de temperaturas de  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  y establecer los parámetros cinéticos como:
  - Orden de Reacción
  - Constante de Velocidad
  - Energía de Activación Aparente
  - Energía de Activación Intrínseca
  - Energía de difusión.
- Evaluación del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  como absorbente de  $\text{CO}_2$  en los procesos de generación de energía.

## 11. Referencias

- [1] Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Disponible en Julio-2005  
<<http://www.ecoloxistesasturies.org/Temas/Cambioclimatico/textocompletoKioto.htm>>
- [2] Ander Lyngfelt, (2001) "An Introduction to CO<sub>2</sub> Capture and Storage", disponible en <<http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symp2001.html>>
- [3] Sam Wong and Rob Bioletti (2002), "Carbon Dioxide Separation Technologies", Carbon & Energy Management Alberta Research Council.
- [4] International Energy Agency, (1998), World Energy Outlook.
- [5] DOE-U.S. (1999), Department of Energy "A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program Rationale, Structure, and Technology Roadmaps" Office of Power Delivery Office of Power Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy August 1999.
- [6] U.S Department of Energy-DOE (2001) Hydrogen Program  
<<http://www.eren.doe.gov/hydrogen/program.html>>
- [7] A. Lopez and D.P Harrison "Hydrogen Production Using Sorption Enhanced Reaction", Industrial and Engineering Chemistry Research.40 (23), 5102-5109, 2001.
- [8] A. Llamas; R. Reyna; A. Mendoza; F. Miramontes, (2005),"La Gasificación como Alternativa al Gas Natural en las Plantas de Ciclo Combinado", Transferencia-Revista digital de Posgrado, Investigación y Extensión del Campus Monterrey, Tecnológico de Monterrey-, Año 18, Número 69, Enero 2005.
- [9] Douglas Harrison, (2004), " The Role of Solids in CO<sub>2</sub> Capture: a Mini Review, Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, 70803.
- [10] Javad Abbasian, (2004), "Development of Highly Durable and Reactive Regenerable Magnesium-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Separation in Coal Gasification Process, Department of Chemical and Environmental Engineering, Chicago Il 60606, Marzo 31 2004.
- [11] Different Types of Fuel Cells. Disponible Abril-2005  
<<http://www.umsis.miami.edu/~jblancha/types.htm>>
- [12] Working Party on Fossil Fuels International Energy Agency, (2003)," The Utilisation of CO<sub>2</sub>", Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels. 6-11.
- [13] Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodríguez, (2001), "Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature-A Review. Separation and Purification Technology **26** (2002) 195-205.
- [14] J.S. Hoffman, H.W. Pennline, (2000), "Study of Regenerable Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture", Proc. 17<sup>th</sup> An. Inter. Pitts. Coal Conference; Paper No 12-1, September.
- [15] M. J. McKelvy; A.V. G. Chizmeshya; H. Bearat; R. Sharma; R.W. Carpenter, (2001), "Developing a Mechanistic Understanding of Lamellar Hydroxide Mineral Carbonation Reaction Processes to Reduce CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration Process Cost". Center for Solid State Science and Science and Engineering of Materials PhD Program, Arizona State University, 2001 Conference Proceedings, First National Conference on Carbon Sequestration

- [16] Y. Liang and D.P Harrison, (2004), "Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents", *Energy & Fuels* 2004, **18**, 569-575.
- [17] K. Kuramoto; S. Fujimoto; A. Morita; S. Shibano; Y. Suzuki; H. Hatano; L. Shi-Ying; M. Harada; T. Takarada, (2003) "Deactivation of Ca-Sorbents by Coal-Derived Minerals during Multicycle CO<sub>2</sub> Sorption under Elevated Pressure and Temperature" *Ind. Eng. Chem.* **42**, 3566-3570.
- [18] S. Lin and J-I. Ida, (2003), "Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1999-2004.
- [19] K. Nakagawa and T. Ohashi (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145,1344.
- [20] M. Kato; K. Essaki; S. Yoshikawa; K. Nakagawa; H. Uemoto, (2002), "Novel CO<sub>2</sub> Absorbents Using Lithium containing Oxides".
- [21] A. Lopez Ortiz; N. G. Perez Rivera; A. Reyes Rojas; D. Lardizabal Gutierrez, (2004) "Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors using Sodium containing Oxides. *Separation Science and Technology*, 2004. **39**(15): p. 3559-3572.
- [22] A. Roine. HSC Chemistry ®, version 5.1, 2002, " Chemical Reaction and Equilibrium with Extensive Thermochemical Database".
- [23] R.H. Perry, D.W. Green, J. Maloney, (1993)"Cinética de las reacciones, diseño de reactores y termodinámica", *Manual del Ingeniero Químico Tomo II, Sexta Edición*, p.4-8.
- [24] O. Levenspiel, (1972), *Chemical Reaction Engineering*, 2<sup>nd</sup> edn., Jhon Wiley & Sons, New York.
- [25] J. Szekely,(1976) *Gas Solid Reactions*, Academic Press, New York.
- [26] G. F. Froment and K.B. Bischoff (1990), *Chemical Reaction Analysis and Design*, 2<sup>nd</sup> edn. Jhon Wiley & Sons, New York.
- [27] S. Maron and C. Pruton, (1992), *Fundamentos de Fisicoquímica*, ed. Limusa, D.F. México.
- [28] R. Chang (1999), "Cinética Química".*Química*, Sexta Edición, Mc Graw Hill p.514-526.
- [29] Steven C. Chapra y Raymond P. Canale (1988), "Regresión Lineal", *Métodos Numéricos para Ingenieros*. Mc Graw Hill p. 310-324.