



Universidad
Zaragoza

Trabajo de Fin de Máster

Hidrogenación de CO_2 a metanol en reactor de membrana.

Hydrogenation of CO_2 to methanol in membrane reactor.

Autor

Alexis Alvear Jiménez

Director

Javier Herguido Huerta

Máster en Química Industrial
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
Facultad de Ciencias

Zaragoza, Junio 2019



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



CREG
Catalysis, Molecular Separations
and Reactor Engineering Group

Resumen

La investigación realizada como Trabajo Fin de Máster en Química Industrial se ha realizado en el Laboratorio de Ingeniería de Reactores Químicos, perteneciente al grupo Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) que posee el Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón (I3A).

El trabajo desarrollado se enmarca dentro de la química sostenible. El proyecto está basado en el estudio de la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol como uno de los métodos prometedores para mitigar su presencia en la atmósfera. El metanol, además, presenta la ventaja de ser una molécula plataforma de numerosas obtenciones y procesos.

Actualmente esta reacción se lleva a cabo a nivel industrial a altas presiones y temperaturas. Por ello, lo que se pretende es mejorar la actividad y selectividad a metanol en condiciones suaves de presión y temperatura, lo que generaría un importante ahorro energético.

En un primer lugar se sintetizaron distintos catalizadores para comparar sus prestaciones en reacción. A continuación, se buscó optimizar las condiciones de reacción estudiando su influencia en una planta experimental con un reactor de lecho fijo tradicional.

El siguiente paso consistió en un estudio de la permeación de agua en membranas de zeolita de distinta composición. El objetivo primordial era caracterizar las distintas membranas a través de la permeación y la selectividad de. Se utilizaron membranas tubulares de distintas zeolitas.

El paso final fue comprobar el funcionamiento de un reactor de membrana. Se pretende maximizar el rendimiento al producto deseado (metanol) mediante el uso de dicho reactor, donde la membrana, al separar selectivamente el H_2O del medio de reacción, aumenta la conversión de CO_2 por encima de la que correspondería al equilibrio termodinámico en un reactor convencional. Se trata de una intensificación de procesos puesto que se produce tanto la reacción química como la separación del producto deseado.

A mis padres

Índice

Resumen.....	II
Índice.....	IV
Índice de Figuras	V
Índice de Tablas.....	VI
1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Procedimiento experimental	5
3.1. Síntesis y caracterización del catalizador	5
3.1.1. Síntesis de los catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	5
3.1.2. Síntesis del catalizador Pd-Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	6
3.1.3. Técnicas de caracterización del catalizador	6
3.2. Producción de metanol en TR	7
3.3. Ensayos preliminares de permeación y selectividad.....	9
3.4. Producción de metanol en ZMR.....	11
4. Resultados experimentales y discusión	12
4.1. Caracterización del catalizador.	12
4.1.1. Área BET	12
4.1.2. FESEM-EDS	12
4.1.3. Power X-ray Diffraction (XRD)	14
4.2. Influencia de las condiciones de experimentales en la reacción.	15
4.2.1. Efecto de la presión.....	16
4.2.2. Efecto de la temperatura.	17
4.2.3. Efecto del tiempo espacial.	19
4.2.4. Efecto del ratio CO ₂ /H ₂	20
4.2.5. Efecto del tipo de catalizador.....	20
4.3. Análisis de membranas permeoselectivas.	21
4.3.1. Efecto de la presión y la temperatura.....	21
4.3.2. Efecto del agua.....	27
4.3.3. Comparación entre membranas	28
4.3. Ensayos de producción de MeOH en reactor de ZMR.	28
5. Conclusiones.....	30
6. Bibliografía	31

Índice de Figuras

Figura 1. Productos derivados del metanol [7]	2
Figura 2: Estructura de zeolita tipo LTA. [18]	4
Figura 3: Esquema del proceso de síntesis del catalizador CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	5
Figura 4: Esquema planta TR.	8
Figura 5: Esquema planta ensayos de permeación y síntesis de MeOH en ZMR.	10
Figura 6: Imágenes de FESEM a) CZA b) Pd-CZA	13
Figura 7: Imagen FESEM-EDS del catalizador CZA.....	13
Figura 8: Imagen FESEM-EDS del catalizador Pd-CZA.	14
Figura 9: Difractograma XRD para CZA y Pd-CZA.	15
Figura 10: Estabilidad del rendimiento a CO durante el experimento.	16
Figura 11: Estabilidad del rendimiento a MeOH durante el experimento.....	16
Figura 12: Conversión y rendimiento en función de la presión.	17
Figura 13: Selectividad en función de la presión.	17
Figura 14: Productos en función de la presión.....	17
Figura 15: Conversión en función de la temperatura.	18
Figura 16: Selectividad en función de la temperatura.	18
Figura 17: Rendimiento en función de la temperatura.....	18
Figura 18: mmoles de producto en función de la temperatura.....	18
Figura 19 : Conversión y rendimiento en función del tiempo espacial.....	19
Figura 20: Selectividad a metanol en función del tiempo espacial.....	19
Figura 21: Rendimiento en función de la relación molar H ₂ /CO ₂	20
Figura 22: Conversión en función de la relación molar H ₂ /CO ₂	20
Figura 23: Selectividad en función del catalizador.....	21
Figura 24: Metanol producido en función del catalizador.	21
Figura 25: Conversión y rendimiento según catalizador.....	21
Figura 26: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana LTA-1.	23
Figura 27: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana LTA-2.	23
Figura 28: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana Al-1.....	23
Figura 29: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana Al-2.....	23
Figura 30: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana Ti-1	24
Figura 31: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana Ti-2.	24
Figura 32: Permeación frente a P _{media} a 210°C, membrana PBI.	24
Figura 33: Factores de separación para distintas membranas y compuestos.	26
Figura 34: Factores de separación de H ₂ /N ₂ para Ti-2.	27
Figura 35: Valores de permeación de H ₂ y N ₂ para Ti-2.	27
Figura 36: Valores de conversión en ZMR.....	28
Figura 37: Valores de rendimiento en ZMR.	28
Figura 38: Esquema de disposición del lecho catalítico en el reactor ZMR.	29

Índice de Tablas

Tabla 1: Procesos industriales de síntesis de metanol [9]	2
Tabla 2: Condiciones experimentales comunes a todos los ensayos de TR.....	8
Tabla 3: Condiciones experimentales para los diferentes ensayos en TR.	9
Tabla 4: Descripción de las membranas sometidas a ensayo.	10
Tabla 5: Condiciones experimentales para ensayos de selectividad.	11
Tabla 6: Condiciones experimentales comunes a todos los ensayos de ZMR.	12
Tabla 7: Superficie específica y porosidad de los catalizadores.....	12
Tabla 8: Resultados EDS para catalizador CZA.	14
Tabla 9: Resultados EDS para catalizador Pd-CZA.....	14
Tabla 10: Caudales en STP para distintos tiempos espaciales.	19
Tabla 11: Caudales en STP para distintos ratios CO ₂ /H ₂	20
Tabla 12: Evolución de la permeación para distintos valores de sobrepresión.....	22
Tabla 13: Factores de separación para distintas membranas.....	26
Tabla 14: Condiciones experimentales para ensayos de selectividad con membrana Ti-2.....	27
Tabla 15: Comparación entre ensayos en TR y ZMR.....	28
Tabla 16: Valores de rendimiento en ZMR.....	29

1. Introducción

El cambio climático es uno de los grandes problemas que debe hacer frente la sociedad actual. El efecto invernadero que permitió al planeta tener una temperatura media de 15 °C [1] actualmente se encuentra descompensado debido a la gran cantidad de contaminantes presentes en la atmósfera. Esta contaminación actúa como una barrera que impide el paso de la radiación que emite la superficie terrestre para enfriarse, provocando así un aumento en la temperatura que desestabiliza el clima.

Inundaciones, temperaturas extremas, sequías prolongadas, tormentas, temporales, etc. son algunos de los efectos del cambio climático. Se trata de fenómenos cada vez más frecuentes e intensos. Hambrunas, heladas, olas de calor, infraestructuras en ruinas y migraciones masivas son parte de las consecuencias de estos fenómenos sobre la sociedad.

Por estas y otras razones líderes de distintos países, científicos y empresas han decidido unir esfuerzos y buscar medios para luchar contra el cambio climático. La principal estrategia es reducir la emisión de gases de efecto invernadero.

Entre los gases de efecto invernadero destaca el CO₂. El CO₂ se produce de forma natural en la respiración o en erupciones volcánicas y por acción del hombre al quemar combustibles fósiles. Los niveles de CO₂ han aumentado más de un tercio desde la revolución industrial. [2]

Las estrategias para disminuir las emisiones de CO₂ son tres. La primera es reducir la producción de CO₂ sustituyendo los combustibles fósiles por otros más respetuosos con el medio ambiente. La segunda consiste en el desarrollo de nuevas tecnologías para la captura de CO₂. Por último, su uso como materia prima. Esta opción presenta una gran ventaja puesto que transforma un residuo en un producto. [3] Dentro de esta alternativa la síntesis de metanol a partir de CO₂ e H₂ se considera uno de los métodos más prometedores para mitigar la presencia del CO₂ en la atmósfera. [4] Como fuente de hidrógeno puede aprovecharse el procedente de energías renovables como la eólica o la solar. El H₂ se produce por electrolisis del agua, utilizando los excedentes de energía, y se almacena en pilas de combustible del tipo: PEMFC (pilas de combustible poliméricas), PAFC (pilas de ácido fosfórico) o SOFC (pilas de óxidos sólidos). [5] [6]

Se escoge el metanol como producto final debido a su gran versatilidad además de poder utilizarse como vector energético para transportar carbono e hidrógeno a gran escala. El metanol puede transformarse en una gran variedad de productos químicos, *figura 1*, y puede ser fuente de combustibles líquidos, MTG (*methanol to gasoline*), y olefinas, MTO (*methanol to olefine*).

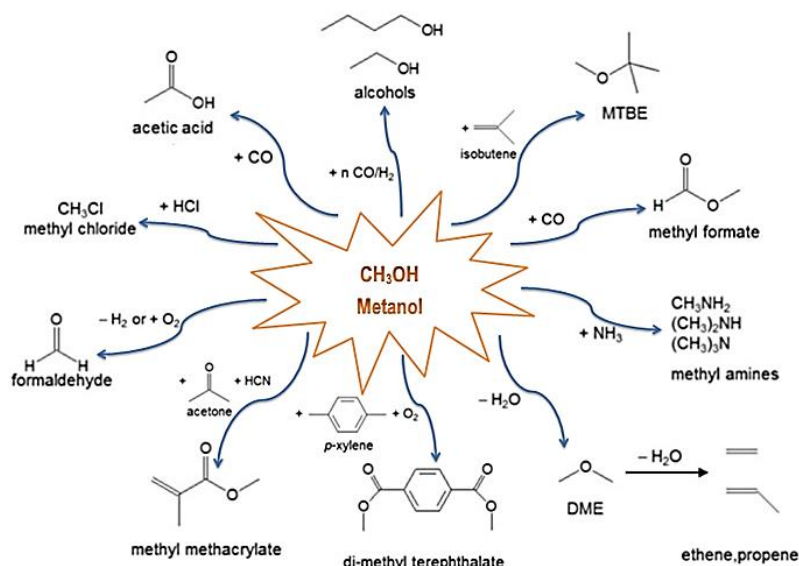


Figura 1. Productos derivados del metanol [7]

- MTG se trata de un proceso en dos etapas. Inicialmente se produce dimetil éter por deshidratación del metanol. Los productos de esta reacción pasan a una segunda etapa en la que el dimetil éter pierde agua y forma radicales CH_2 que polimerizan obteniéndose una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos metilados.

- MTO es un proceso catalizado por un tamiz molecular de sílice-aluminofosfato (SAPO-34). Tiene una alta selectividad a etileno y propileno

La principal fuente de metanol, actualmente, es el gas de síntesis. BASF comercializó el primer proceso de obtención de metanol a partir de gas de síntesis sobre un catalizador $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$. [8]

A escala industrial el proceso ICI es el más importante con temperaturas entre 210-290°C y presiones de 50-100 bar con catalizador de $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$. Este y otros procesos se recogen en la tabla 1.

Tabla 1: Procesos industriales de síntesis de metanol [9]

Procesos	Temperatura	Presión
	$^{\circ}\text{C}$	bar
ICI (Syntex)	210-290	50-100
Haldor-Topsoe	200-310	40-125
Linde AG	240-270	50-150
Mitsubishi	235-270	50-200
Lurgi	230-265	50-100

Se estima que el 83% del metanol se utiliza para producción química. Los derivados más importantes son formaldehído, ácido acético y dimetil éter. El 17 % restante se emplea en biodiésel y MTBE (metil ter-butil éter).

Las principales reacciones para la síntesis de metanol son: [10]

Reacción 1:	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$	$\Delta H_{298} = - 90,55 \text{ kJ/mol}$
Reacción 2:	$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	$\Delta H_{298} = - 49,43 \text{ kJ/mol}$
Reacción 3:	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$\Delta H_{298} = + 41,12 \text{ kJ/mol}$

Las reacciones 1 y 2 son exotérmicas y por tanto los equilibrios hacia la reacción directa están favorecidos a bajas temperaturas. Por otra parte, el número de moles de productos es menor que el de reactivos, por lo que están también favorecidas a altas presiones. La reacción 3, la inversa de *water gas shift*, es una reacción competitiva. Dicha reacción es endotérmica y está favorecida a elevadas temperaturas.

El principal inconveniente es la limitación del rendimiento por el equilibrio termodinámico. Para mejorar el rendimiento las investigaciones han propuesto dos vías.

- a) El desarrollo de catalizadores. La catálisis juega un papel central y prueba de ello es la publicación de numerosos estudios abarcando una gran diversidad de catalizadores, elementos precursores y técnicas de síntesis. [\[11\]](#) [\[12\]](#)
- b) El uso de sistemas de membrana para eliminar selectivamente el agua del medio de reacción y obtener mejores rendimientos que en un reactor tradicional. Una ventaja añadida es la intensificación del proceso combinando en una sola unidad el proceso de separación y el de reacción química. [\[13\]](#)

Utilizar reactores de membrana podría permitir la síntesis de metanol en condiciones de presión y temperaturas inferiores a las actuales con el consiguiente ahorro energético que representa. Menéndez et al. [\[14\]](#) demostraron, mediante una simulación, que un reactor de membrana puede proporcionar más rendimiento a metanol que un reactor convencional. Gallucci et al. [\[4\]](#) han comprobado esta predicción experimentalmente.

En el presente trabajo fin de máster se analizarán las distintas variables que afectan a la reacción como la relación molar de CO_2 y H_2 , el tipo de membrana, la presión, la temperatura y el tiempo espacial.

Se emplean membranas de zeolita y poliméricas. En ambos casos se trata de una capa depositada sobre un soporte de alúmina. Las zeolitas son aluminosilicatos que en función de la estructura la zeolita tendrá un tamaño de poro u otro haciéndola más o menos permeoselectiva. La relación Si/Al influye directamente en el carácter hidrofílico del material. Aumentando el contenido en Al la relación Si/Al disminuye volviendo a la zeolita más hidrófila, como es el caso del tipo LTA, [\[15\]](#) la estructura de esta zeolita se muestra en la *figura 2*.

El polímero utilizado es el polibenzilimidazol (PBI), es un polímero de alta estabilidad térmica y química con alta selectividad H_2/CO_2 y cuya permeabilidad mejora considerablemente al aumentar la temperatura. [\[16\]](#)

Las membranas de zeolita analizadas en este trabajo se realizaron en la Universidad de Yamaguchi, Ube, Japón con excepción de la PBI.

Las membranas LTA se prepararon en la superficie exterior en un tubo de α alúmina (NikkatoCo, diámetro externo: 12 mm, diámetro interno 9 mm, longitud 100 mm y un tamaño

de poro de $1.25\ \mu\text{m}$) por el método de crecimiento secundario. Al tubo de alúmina se le aplican precursores de los cristales antes de sumergirlo en una mezcla de síntesis con una proporción molar de $1:\text{SiO}_2/0.5:\text{Al}_2\text{O}_3/1:\text{NaO}/75:\text{H}_2\text{O}$. Finalmente se calentaba a 100°C durante 4 h. [17]

Para la membrana de PBI se utilizó un tubo de α alúmina de 60 mm con los extremos esmaltados y una disolución de PBI en DMA al 7% peso. El interior del tubo se llenaba por completo y se dejaba escurrir el exceso. El disolvente se evaporaba durante 24 horas a 65°C . Finalmente, para terminar de eliminar el disolvente se sumergió la pieza a 90°C durante 4 horas.

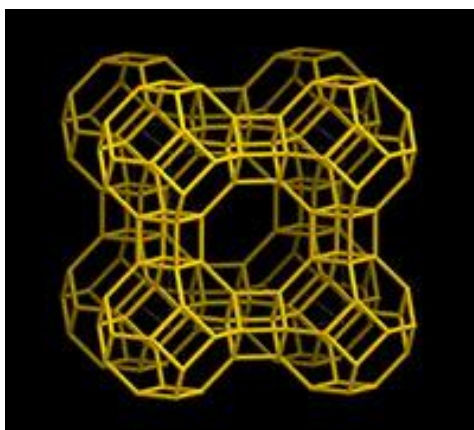


Figura 2: Estructura de zeolita tipo LTA. [18]

Este trabajo se enmarca en el proyecto “Intensificación de Procesos para la Obtención de Combustibles Líquidos” (INPROCOL) que está llevando a cabo el grupo de investigación “Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores” (CREG) y está financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO), dentro del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e innovación (Plan Nacional de I+D+I), con referencia CTQ2016-76533-R.

2. Objetivos

El presente Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo final comprobar el funcionamiento de un reactor de membrana en la hidrogenación de CO_2 para la obtención de CH_3OH con $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador.

Se compararán los resultados del reactor de membrana con los de un reactor convencional y con el equilibrio termodinámico. Para ello se han realizado las siguientes tareas:

- Síntesis y caracterización de los catalizadores CZA y Pd-CZA.
- Experimentos utilizando sólo un reactor catalítico de lecho fijo convencional. En adelante TR.
- Estudio y caracterización de distintas membranas.

- Experimentos utilizando un reactor catalítico de lecho fijo con pared de membrana. En adelante ZMR.

3. Procedimiento experimental

3.1. Síntesis y caracterización del catalizador

3.1.1. Síntesis de los catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃

En la síntesis del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ se ha empleado el método de co-precipitación descrito por Hong et al. [19] y Cabrera et al. [20]. El método se puede resumir en tres etapas:

- Precipitación de hidrocarbonatos e hidróxidos y posterior maduración: Se parte de disoluciones de las sales de nitrato de los metales de interés y carbonato sódico. El proceso de adición y maduración tiene lugar a pH y temperatura constante.
- Lavado y secado: El sólido obtenido se lava con agua caliente y se seca durante 12 horas a 100 °C.
- Calcinación y tamizado: Una vez seco pasa a una mufla donde se calcina y posteriormente se tamiza para obtener el tamaño de partícula adecuado.

En el presente proyecto fue necesario aglomerar para obtener el tamaño de partícula adecuado. En la *figura 3* se puede ver un esquema del proceso de síntesis. Se comentan más detalles sobre la síntesis en el anexo A.

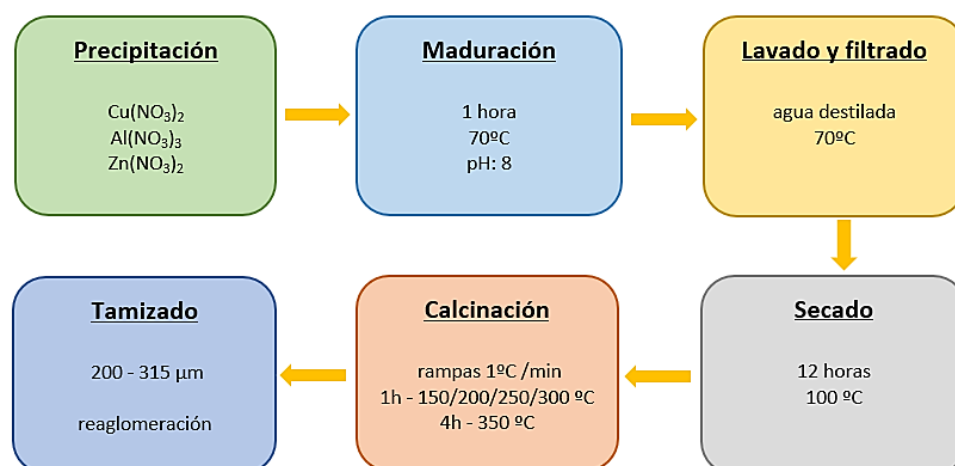


Figura 3: Esquema del proceso de síntesis del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃

3.1.2. Síntesis del catalizador Pd-Cu/ZnO/Al₂O₃.

Para la impregnación de Pd se empleó una técnica llamada “incipient impregnation”. Consiste en llenar el volumen de los poros por capilaridad con la disolución del metal de interés, en nuestro caso Pd. En la síntesis de 5% Pd-CZA se tomaron 2 g del catalizador anterior, con un tamaño de partícula entre 200-315 μm , y una disolución de nitrato de paladio 0.25 M. La disolución se añadió gota a gota. El exceso se eliminó evaporándolo a 110°C durante 12h. [21]

3.1.3. Técnicas de caracterización del catalizador

Para obtener una información completa de los catalizadores se ha recurrido a varias técnicas de caracterización. Cada técnica proporciona información sobre una característica del sólido. Dichos análisis se han realizado con la ayuda de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Área BET

Se usa para conocer el área superficial específica, expresada en m^2/g , así como la distribución de tamaños y volumen de poros en nm y en m^3/g , respectivamente. Ambos factores están relacionados con la actividad del catalizador.

El análisis de superficie BET se llevó a cabo mediante fisisorción de nitrógeno utilizando un analizador Micrometrics Tristar 3000 V6.08. Este equipo tiene un límite de detección de área específica de 0.01 m^2/g y utiliza N₂ como adsorbato. Antes de que se realizara el análisis, las muestras se desgasificaron a 200 °C durante 10 h con un instrumento VacPrep 061 de la misma marca.

FESEM-EDS

La microscopía de barrido de emisión de campo es similar al SEM. Esta técnica nos aporta información sobre la superficie de una muestra con una alta resolución y un gran rango de energía. Estos microscopios escanean el área de interés usando un haz de electrones de alta energía.

Antes del análisis es necesario recubrir la muestra con una capa fina de carbono para evitar la destrucción de la muestra por la irradiación de los electrones. Se usó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo de Carl Zeiss MERLIN™, que tiene un espectrómetro de rayos X con energía dispersiva que permite realizar análisis semicuantitativos con EDS (INCA 350, Oxford Instruments - X-Max). Este análisis fue realizado por el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

XRD

Se fundamenta en la incidencia, a diferentes ángulos, de un haz de rayos X de longitud de onda variable sobre la muestra. El ángulo de difracción (2θ) y la intensidad de los picos son característicos de cada material, lo que permite identificar las distintas fases cristalinas presentes en la muestra.

El análisis se ha realizado en un difractómetro (D-Max / 2500 de RIGAKU) provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40kv y 80mA con un ánodo de Cu. Para la determinación de fases se ha utilizado la base de datos cristalográfica International Centre for Diffraction Data.

Esta prueba de técnica de caracterización se realizó con la ayuda del Servicio de Análisis de Difracción de Rayos X y Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

3.2. Producción de metanol en TR

La planta de laboratorio, de carácter experimental, dispone de tres zonas: alimentación, reacción y análisis. Tanto para el reactor TR como para el reactor ZMR las zonas son las mismas, aunque presentan diferencias.

- *Zona de alimentación:* En ella se encuentran los controladores de flujo másico para H₂, CO₂, N₂ (Alicat Scientific) y Ar (Brooks5850 TR). Esta zona también incluye un medidor de presión (Digitron p445).
- *Zona de reacción:* Está compuesta por un horno eléctrico en cuyo interior se alojan los reactores. El horno está conectado a un sistema de control de temperatura mediante un termopar en contacto con el lecho catalítico del reactor. Las dimensiones y características de los reactores se encuentran en el anexo D de esta memoria. Los productos de reacción son conducidos a la zona de análisis por tuberías metálicas calorifugadas para mantener las especies en estado gaseoso y evitar pérdidas por condensación. Como último elemento se dispone de un controlador de presión de caudal (Brooks SLA 5800).
- *Zona de análisis:* Los productos no condensados son analizados con un cromatógrafo de gases (µGC R3000 SRA Instruments con detector TCD). En cuanto a los productos condensados son analizados en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GCMS-QP2010 Shimadzu).

En las *figuras 4 y 5* puede verse un esquema de la planta para el reactor TR y para el reactor ZMR, respectivamente. Una imagen ampliada de dichos esquemas puede verse el anexo D.

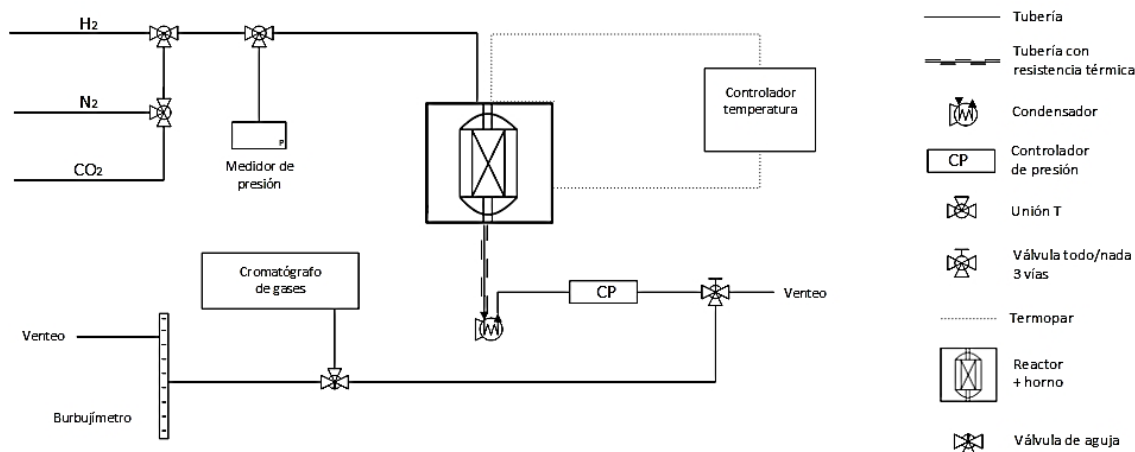


Figura 4: Esquema planta TR.

Antes de llevar a cabo los experimentos tuvo lugar una primera etapa de reducción para activar el catalizador. Se redujo, a 260°C, con un flujo de H₂ de 15 ml(STP)/min y un ratio H₂/N₂: 1/6, durante 3 horas. [20] El tamaño de la partícula está comprendido entre 200 y 315 µm para evitar pérdidas y problemas difusionales.

El método general del procedimiento experimental consistía en un calentamiento inicial del horno y reactor a una temperatura comprendida entre 200-240°C. Esto se realizaba con un flujo de inertes, Ar o N₂, para evitar puntos calientes y no dañar el catalizador. La rampa de temperatura del horno empleada era de 4.2°C/min.

Paralelamente se preparaban los baños de hielo, sal y etanol para el condensador, el cual, se había pesado previamente.

Alcanzada la temperatura se fijaba la presión y se alimentaba al reactor con la relación molar CO₂/H₂ deseada. Para ZMR era necesario añadir una corriente de Ar de 70 ml/min como gas inerte de barrido en el lado de la carcasa, exterior al lecho fijo de catalizador.

El caudal y la presión variaban en función del experimento. En las *tablas 2 y 3* se puede ver un resumen de las distintas condiciones experimentales.

Tabla 2: Condiciones experimentales comunes a todos los ensayos de TR.

Catalizador	Tamaño	Tiempo
<i>g</i>	<i>µm</i>	<i>min</i>
1	200-315	420

Tabla 3: Condiciones experimentales para los diferentes ensayos en TR.

Temperatura	W/F _{CO2}	W/F _{H2}	Presión	Relación
°C	g _{cat} ·h/mol _{CO2}	g _{cat} ·h/mol _{H2}	atm	H ₂ /CO ₂
200	11.42	3.85	7	2.97
200	11.42	3.85	9	2.97
200	5.39	1.92	9	2.81
220	11.42	3.84	7	2.98
220	11.42	3.84	9	2.98
210	11.42	3.84	9	2.98
240	11.42	3.84	9	2.98
230	11.42	3.84	9	2.98
200	17.21	3.44	9	5.07
210	11.42	3.84	9	2.98

Los caudales de productos y reactivos se median cada 30-40 min, aproximadamente. Los resultados se calcularon empleando las siguientes expresiones:

Partiendo de una reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{Conversión : } X_A = \frac{\text{moles de A que reaccionan}}{\text{moles iniciales de A}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

$$\text{Selectividad : } S_{A \rightarrow C} = \frac{n_C}{n_{A0} - n_A} \frac{a}{c} \quad \text{Rendimiento : } Y_{A \rightarrow C} = S_{A \rightarrow C} \cdot X_A = \frac{n_C}{n_{A0}} \frac{a}{c}$$

Donde:

n_{A0} : Moles iniciales de A.

n_A : Moles que salen de A.

n_C : Moles de C que se obtiene tras la reacción.

3.3. Ensayos preliminares de permeación y selectividad

La capacidad de la membrana para separar distintos compuestos del medio de reacción es crucial para desplazar el equilibrio y obtener rendimientos mayores. Por esta razón se caracterizaron distintos tipos de membranas. Las membranas ensayadas se detallan en la *tabla 4*.

Tabla 4: Descripción de las membranas sometidas a ensayo.

Membrana	Longitud	Radio	Recubrimiento
-	mm	mm	-
LTA 1	50	6	Externo
LTA 2	35	6	Externo
Cha Al-1	35	6	Externo
Cha Al-2	50	6	Externo
Cha Ti-1	35	6	Externo
Cha Ti-2	35	6	Externo
PBI	50	3	Interno

La nomenclatura 1 y 2 permite diferenciar entre membranas del mismo tipo pero con distinta síntesis.

Las medidas de longitud corresponden a la longitud de la zona activa del reactor en el que han sido montadas las membranas, mientras que el radio corresponde a la membrana en sí. En total para estos ensayos se han utilizado dos modelos de reactor cuyas dimensiones se encuentran detalladas en el anexo C.

Primero se estudió como influía, en la permeación, la sobrepresión en el interior de la membrana. El montaje de la planta es el que se observa en la figura 5.

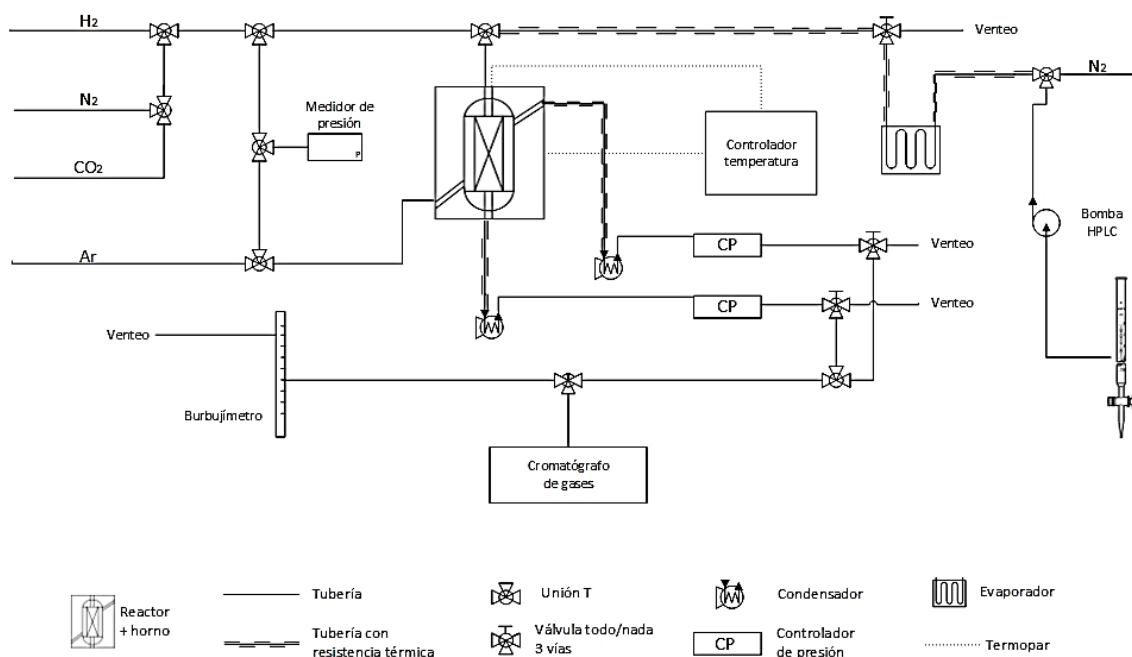


Figura 5: Esquema planta ensayos de permeación y síntesis de MeOH en ZMR.

El objetivo de los análisis era conocer el comportamiento de permeación de las membranas en condiciones asimilables a las de reacción, por esta razón los ensayos se han realizado a 210 °C. Una vez el horno alcanzaba la temperatura deseada se sometía a la línea del retenido a sobrepresiones que iban desde los 10.000 a los 120.000 Pa. En todos los casos se utilizó un flujo de N₂, 100 ml(STP)/min.

A partir de la cantidad de nitrógeno que pasa a través de la membrana se ha calculado la permeación definida como:

$$F \text{ (mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa)} = \frac{n}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot L \cdot \Delta P}$$

Siendo

R: radio de la membrana

n: caudal molar

L: longitud de membrana

ΔP: Diferencia de presión entre el retenido y el permeado

Con el fin de obtener la contribución Knudsen en la difusión de N₂ se representaron los valores de permeación frente a la P_{media}. Siendo ésta última la media entre la presión en el retenido y el permeado.

$$\% \text{ contribución Knudsen: } \frac{a}{F_{Patm}} \cdot 100$$

Siendo:

α: Coordenada en el origen de F vs P_{media}

F_{Patm}: es el valor de F para 1 atm.

La segunda prueba permitió conocer el factor de separación y así la capacidad de la membrana de retirar agua del medio de reacción.

$$FS_{A/B} = \frac{[x_A/x_B]_{permeado}}{[x_A/x_B]_{retenido}}$$

FS_{A/B}: factor de separación entre los componentes A y B.

x_A: fracción molar de A

x_B: fracción molar de B

Los ensayos se realizaron comparando las diferencias en la composición existentes entre la corriente de retenido y la de permeado. Los gases empleados fueron: vapor de agua, N₂, H₂ y CO₂. Las condiciones experimentales de los ensayos se encuentran en la tabla 5.

Tabla 5: Condiciones experimentales para ensayos de selectividad.

Temp	Presión	Q N ₂	Q H ₂ O	Q H ₂	Q CO ₂	Q Ar
^o C	atm	ml(STP)/min				
210	Lab	25	14.4	97.3	32.7	70

3.4. Producción de metanol en ZMR

La planta experimental es, en esencia, la misma que en los ensayos de permeación con la diferencia de que las líneas de N₂ y H₂O no se utilizan. Las condiciones

experimentales se detallan en la tabla 6. La temperatura de los ensayos está comprendida entre 200 y 240°C.

Tabla 6: Condiciones experimentales comunes a todos los ensayos de ZMR.

Catalizador	Tamaño	Tiempo	Relación	Presión	W/F _{CO2}	W/F _{H2}	Q Ar
g	μm	min	H ₂ /CO ₂	atm	g _{cat} ·h/mol _{CO2}	g _{cat} ·h/mol _{H2}	ml(STP)/min
1	200-315	420	2.98	9	11.42	3.84	70

Durante las 7 horas de reacción se controlaba su evolución por análisis on-line de los gases no condensados con un medidor de burbuja y el cromatógrafo de gases. Finalizada la reacción se pesaba la fracción líquida depositada en los condensadores y se analizaba en el GC-MS.

4. Resultados experimentales y discusión

4.1. Caracterización del catalizador.

4.1.1. Área BET

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, se han relacionado las propiedades de la estructura de los catalizadores. En la tabla 7 puede verse como el catalizador CZA presenta valores parecidos a los reportados por la bibliografía. [22] El análisis del catalizador CZA usado se realizó después de que el controlador de temperatura del horno llegase a una temperatura de 310°C.

Tabla 7: Superficie específica y porosidad de los catalizadores.

		S _{BET}	V _p	d _p
		m ² /g	m ³ /g	nm
CZA	Fresco	88.4	0.325	18.8
	Usado	46.15	-	-
	Referencia	80	-	-
Pd-CZA	Fresco	123.7	0.2	14.63

Puede verse que la adición de Pd aumenta el área del catalizador, pero disminuye el volumen y diámetro de los poros lo que resulta lógico puesto que el Pd se deposita en su interior. El área del catalizador CZA usado confirma el daño del catalizador y explica en parte los resultados obtenidos en ZMR.

4.1.2. FESEM-EDS

En esta sección se presentan la morfología y la composición de los dos catalizadores. En la figura 6 puede verse que el tamaño del cristal es similar en los dos catalizadores. Se deduce

que la adición de un 5% de Pd no provoca grandes cambios en la morfología del catalizador. Los puntos blancos dentro de los círculos de la imagen b corresponden al recubrimiento de Pd, en esta técnica los elementos más pesados son más claros.

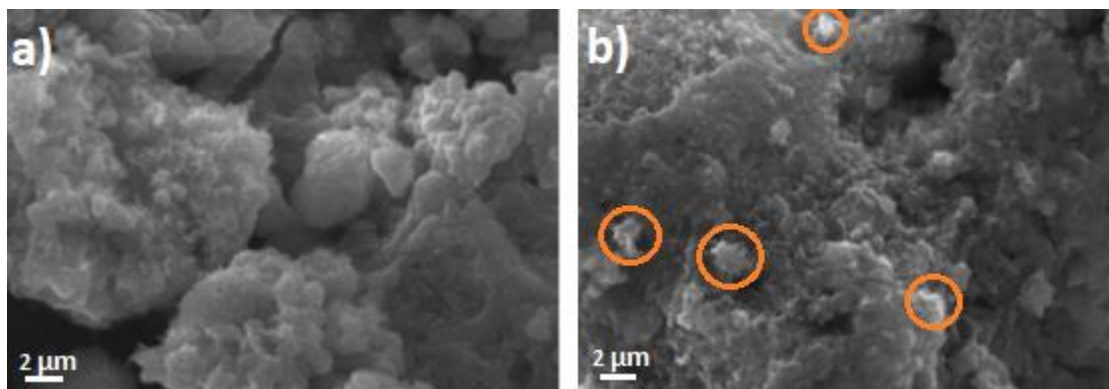


Figura 6: Imágenes de FESEM a) CZA b) Pd-CZA

El equipo con el que se realizó el análisis contiene un espectrómetro de rayos X con energía dispersiva que nos permite realizar análisis semicuantitativos. Teóricamente los porcentajes de Cu/Zn/Al son 45/45/10 y en el caso del Pd-CZA se añade un 5% de Pd. Este método no permite comprobar la eficacia del método de síntesis.

Para cada catalizador se analizaron 3 áreas con EDS. Los resultados del análisis se encuentran en las tablas.

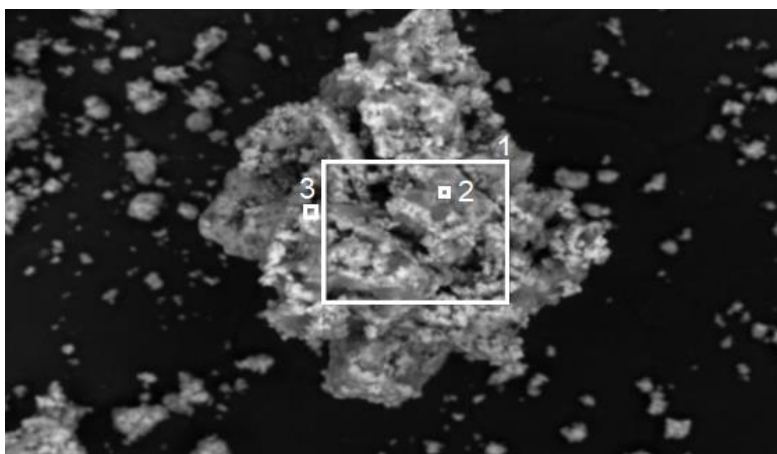


Figura 7: Imagen FESEM-EDS del catalizador CZA.

En la tabla 8 muestra como varía el porcentaje de los distintos elementos en función de la zona. La figura 7 contiene los puntos en los que se realizó el análisis. Los distintos puntos muestran que la distribución no es homogénea, aunque sí que es similar. El punto 2 se acerca más a los valores teóricos. La presencia de Na se explica por los residuos que quedan después de la etapa de lavado.

Tabla 8: Resultados EDS para catalizador CZA.

%wt	O	Na	Al	Cu	Zn
1	34.4	-	6.3	34.7	24.6
2	17.2	3.9	2.6	41.6	34.7
3	20.2	4.8	2.8	30.6	41.6

La figura 8 y la tabla 9 muestran las zonas y los resultados del análisis de Pd-CZA. Los resultados son similares exceptuando la presencia de Pd. En la zona 1 el Pd representa casi un 4%. El método de síntesis no es tan preciso como otros por lo que no se esperaba que fuese 5 exactamente. El punto 3 corresponde a un punto de Pd similar a los que se habían visto en la figura 6 b).

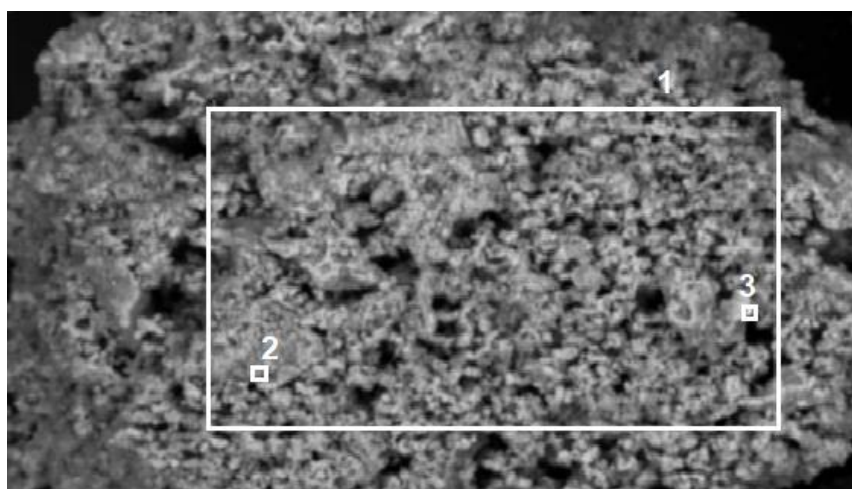


Figura 8: Imagen FESEM-EDS del catalizador Pd-CZA.

Tabla 9: Resultados EDS para catalizador Pd-CZA.

%wt	O	Na	Al	Cu	Zn	Pd
1	21.3	3.6	2.9	30.8	37.4	3.9
2	13.3	-	2.8	53.3	30.1	0.6
3	20.1	1.7	0.3	8.5	10.1	59.4

4.1.3. Power X-ray Diffraction (XRD)

A partir de los difractogramas se pretende verificar la presencia y la estructura de las fases cristalinas que forman el catalizador. En esta técnica los picos largos y estrechos indican que las especies son muy cristalinas.

El resultado de comparar los picos de los catalizadores con los picos de la base de datos cristalográfica puede verse en la figura 9.

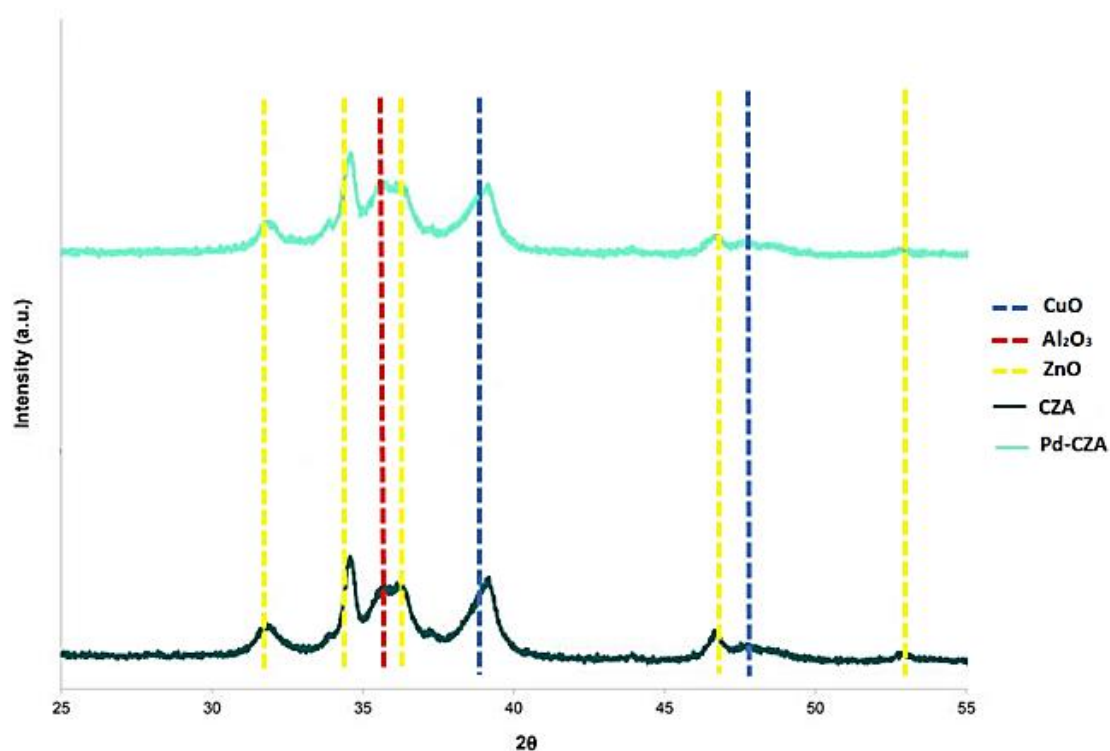


Figura 9: Difractograma XRD para CZA y Pd-CZA.

Todos los óxidos, CuO/ZnO/Al₂O₃, están presentes en la estructura de los dos catalizadores. Los resultados coinciden con los de Hong et al. [19]

4.2. Influencia de las condiciones de experimentales en la reacción.

Para comprobar el efecto de las condiciones experimentales y así poder optimizar la reacción de producción de metanol, se realizaron distintos ensayos en el reactor tradicional de lecho fijo TR.

Las figuras 10 y 11 muestran la evolución del rendimiento a lo largo de las 7 horas de experimento. En ellas vemos como la formación de CO es más estable que la de MeOH. En cuanto a la formación de MeOH en algunos casos tiene un periodo de estabilización que dura en torno a los 200 min mientras que en otros no llega a estabilizarse. Estos comportamientos son los habituales en todos los experimentos en TR. Para compensar estas variaciones en el cálculo de X_{CO_2} , $S_{X \rightarrow Y}$ y Y_{MeOH} se utilizaron los mmoles totales de productos y reactivos al final del experimento.

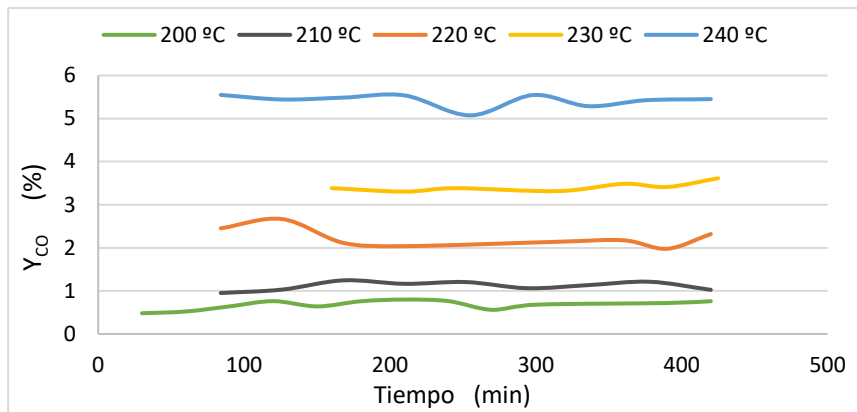


Figura 10: Estabilidad del rendimiento a CO durante el experimento.

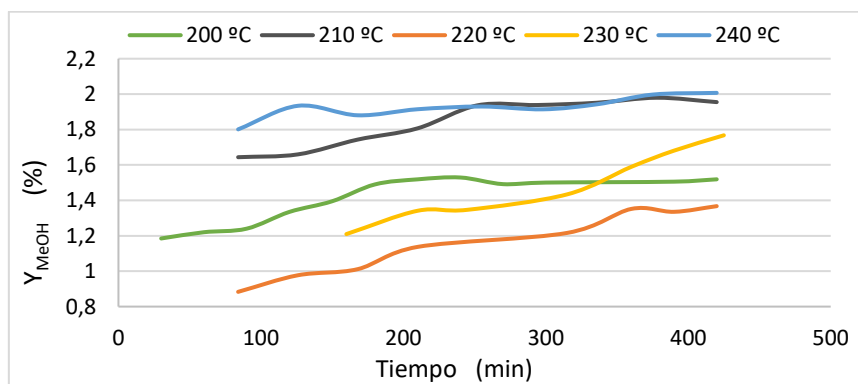


Figura 11: Estabilidad del rendimiento a MeOH durante el experimento.

4.2.1. Efecto de la presión.

Se probaron presiones de 7 y 9 bares con una relación molar de 1:3 de CO₂/H₂ a 200°C y un tiempo espacial (W/F) de 11.42 g_{cat}·h/mol_{CO2}.

La presión tiene un efecto determinante ya que la reacción se lleva a cabo en fase gas. En las figuras 12 y 13 puede verse como los resultados son mejores cuando la presión total es 9. La diferencia más notoria se observa en la S_{MeOH} mientras que en la X_{CO2} y la S_{CO} las diferencias son menores.

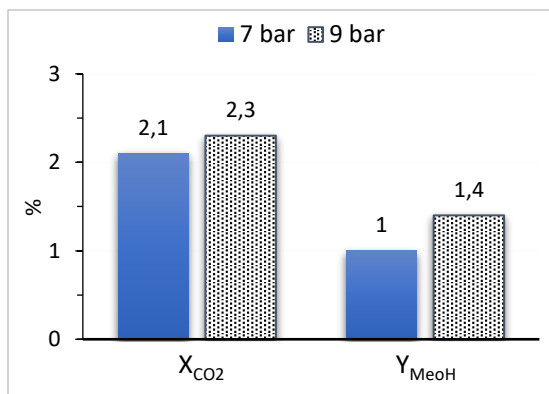


Figura 12: Conversión y rendimiento en función de la presión.

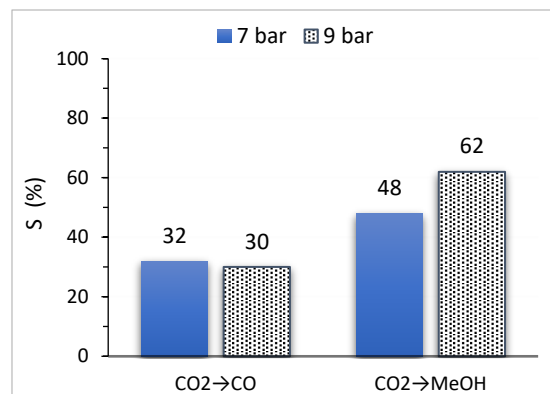


Figura 13: Selectividad en función de la presión.

Al aumentar la presión se ven favorecidas aquellas reacciones que reducen el número de moles del sistema. En nuestro caso se tratan de las reacciones 1 y 2, en ambos casos el número de moles se reduce y tienen como producto MeOH. Por su parte la reacción 3 *reverse water gas shift* se ve desfavorecida, ya que mantiene el número de moles constante. Además, la cantidad de CO prácticamente es constante como demuestran los datos de S_{CO} y los mmol de CO obtenidos, figura 13.

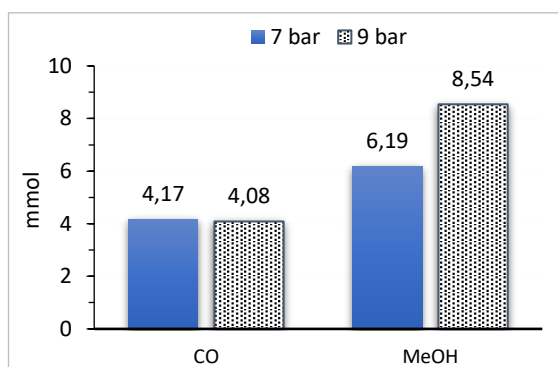


Figura 14: Productos en función de la presión.

En los datos de la figura 14 puede verse que el único producto que aumenta es el MeOH mientras que el CO permanece prácticamente constante lo que indica que la reacción 2 es la más sensible a los cambios de presión. Así, el aumento de la S_{MeOH} se debe, principalmente, al incremento en la producción de MeOH y no a la disminución de CO.

4.2.2. Efecto de la temperatura.

Se ha estudiado el rango de temperaturas comprendido entre 200 y 240°C. La presión se ha mantenido constante a 9 bares con una relación molar CO_2/H_2 de 1:3 y un W/F de 11.42 $g_{cat} \cdot h/mol_{CO_2}$.

Se calculó la conversión, selectividad y rendimiento en el equilibrio con el fin de compararlos con los resultados obtenidos en el reactor TR. Las constantes de equilibrio necesarias para estos cálculos se obtuvieron a partir de las ecuaciones y valores propuestos por Graaf y Winkelman. [23]

Una explicación detallada de los cálculos se encuentra en el anexo E.

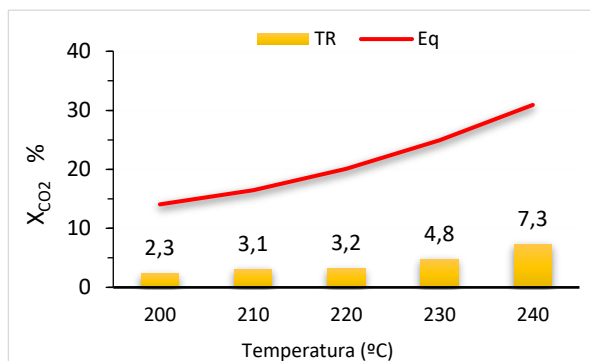


Figura 15: Conversión en función de la temperatura.

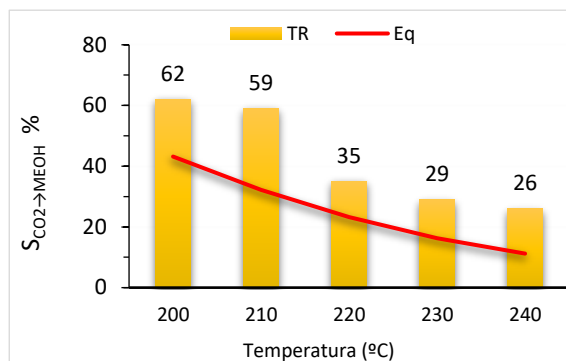


Figura 16: Selectividad en función de la temperatura.

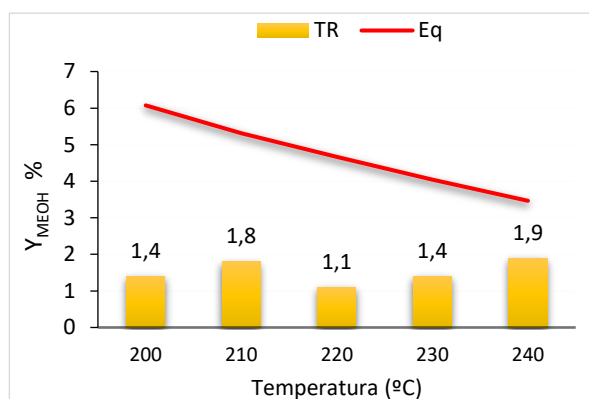


Figura 17: Rendimiento en función de la temperatura.

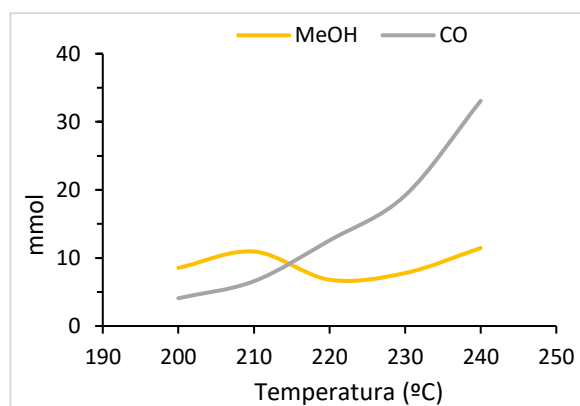


Figura 18: mmoles de producto en función de la temperatura.

Como puede verse en la figura 15 la X_{CO_2} aumenta a medida que lo hace la temperatura. Esto se debe a que el CO_2 es prácticamente inerte por lo que debe activarse a altas temperaturas. Sin embargo, el Y_{MeOH} no sigue la misma tendencia. En la figura 17 puede verse, en los resultados obtenidos experimentalmente, que hasta los 210°C se produce un aumento del rendimiento. Disminuye hasta los 220 y vuelve a aumentar.

En condiciones de baja temperatura, aunque la conversión sea menor, la selectividad es muy alta, figura 16, lo que provoca rendimientos altos. La explicación a este comportamiento se debe a que las reacciones implicadas en la formación de MeOH (reacciones 1 y 2) son exotérmicas y están favorecidas a bajas temperaturas. Casi todo el CO_2 que reacciona produce MeOH.

A partir de 210°C el Y_{MeOH} disminuye porque se favorece la reacción RWGS (reacción 3). [24] [25] Al ser una reacción endotérmica está favorecida a altas temperaturas. Prueba de ello es el que el MeOH es el producto mayoritario hasta, aproximadamente, los 215°C donde el producto mayoritario pasa a ser el CO, figura 18. Así, el aumento de la conversión es únicamente consecuencia del aumento de CO producido, lo cual también explica el descenso de la $S_{CO_2 \rightarrow MeOH}$ y Y_{MeOH} .

En un sistema en el que se producen simultáneamente varias reacciones, un aumento la temperatura puede provocar un incremento en la conversión aumentando la cantidad de los productos variando la selectividad. Pudiendo incluso disminuir la selectividad a los productos deseados. Esto es lo que ocurre con el MeOH a partir de los 220°C el rendimiento aumenta, pero a un ritmo mucho menor que la producción de CO.

Como puede verse en las figuras 15 y 17 los resultados están muy lejos del límite termodinámico. En ambos casos los resultados obtenidos están por debajo de la línea de equilibrio. No es el caso de la selectividad donde vemos que el catalizador nos permite estar por encima del equilibrio, figura 16.

4.2.3. Efecto del tiempo espacial.

En esta ocasión los experimentos se realizaron a 200°C con 9 bar de presión total y una relación molar de 1:3 de CO₂/H₂. Los caudales empleados para modificar el W/F de 11.42 g_{cat}·h/mol_{CO2} a 5.39 g_{cat}·h/mol_{CO2} están en la tabla 10.

Tabla 10: Caudales en STP para distintos tiempos espaciales.

W/F _{CO2}	Q CO ₂	Q H ₂
<i>g_{cat}·h/mol_{CO2}</i>	<i>ml(STP)/min</i>	
11.42	32.7	97.3
5.39	69.3	194.5

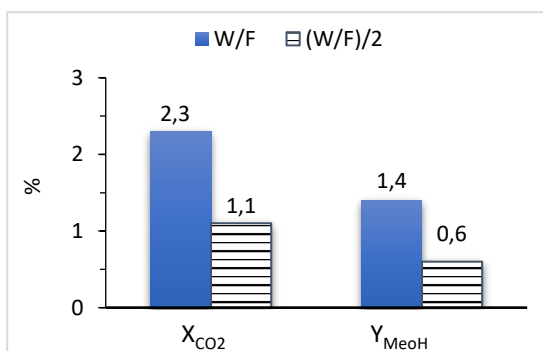


Figura 19 : Conversión y rendimiento en función del tiempo espacial.

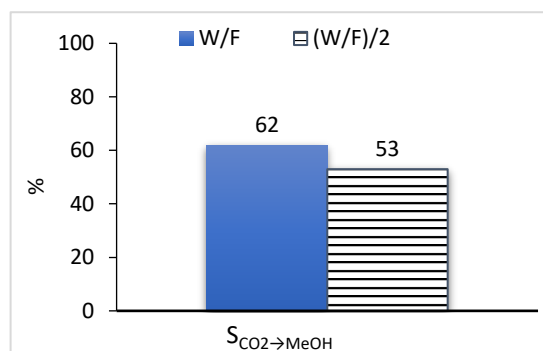


Figura 20: Selectividad a metanol en función del tiempo espacial.

En las figuras 19 y 20 se muestran los resultados obtenidos al cambiar el tiempo espacial. Se observa que, como cabía esperar, cuando el tiempo de contacto con el catalizador es menor disminuye la conversión. En este caso, también se produce una disminución en la selectividad, esta última en menor medida. Este comportamiento también es habitual ya que el menor tiempo de contacto aumenta la formación de las especies intermedias, como el CO, reduciendo la cantidad de productos finales como es el metanol. Lógicamente, como resultado, el rendimiento a metanol se ve disminuido con menor W/F.

4.2.4. Efecto del ratio CO_2/H_2 .

Los experimentos se realizaron a 200°C a 9 bar de presión total y a dos relaciones molares de CO_2/H_2 1:5 y 1:3. En este caso, los caudales volumétricos totales alimentados al reactor se mantuvieron constantes, por lo que el tiempo espacial global fue el mismo.

Tabla 11: Caudales en STP para distintas ratios CO_2/H_2 .

W/F_{CO_2}	Q CO_2	Q H_2
$\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol}_{\text{CO}_2}$	ml(STP)/min	
17.21	21.7	108.5
11.42	32.7	97.3

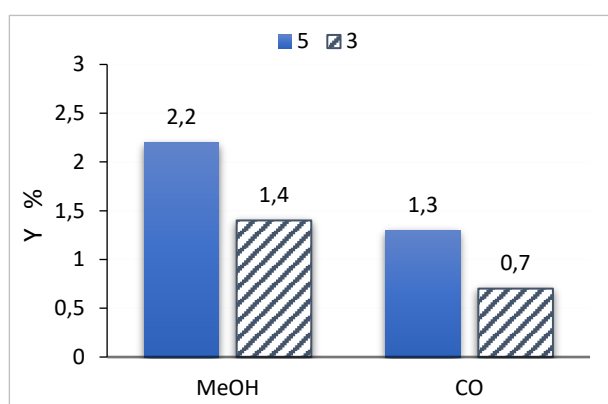


Figura 21: Rendimiento en función de la relación molar H_2/CO_2 .

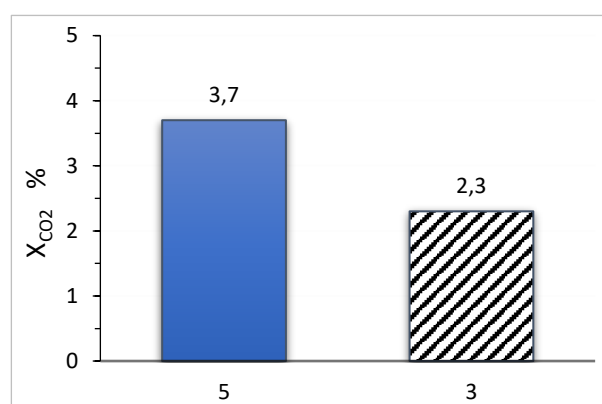


Figura 22: Conversión en función de la relación molar H_2/CO_2 .

La figura 22 muestra un incremento de la conversión de CO_2 al aumentar la ratio H_2/CO_2 . Al incrementar la cantidad de H_2 por el principio de Le Chatelier el equilibrio se desplaza hacia los productos. Esto se confirma con la tendencia del rendimiento que presenta la figura 21. El efecto observado sigue el comportamiento descrito en bibliografía. [26]

4.2.5. Efecto del tipo de catalizador.

Se comprobó la eficacia de los dos catalizadores a 210°C con una presión de 9 bar y un tiempo espacial de 11.42 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol}_{\text{CO}_2}$.

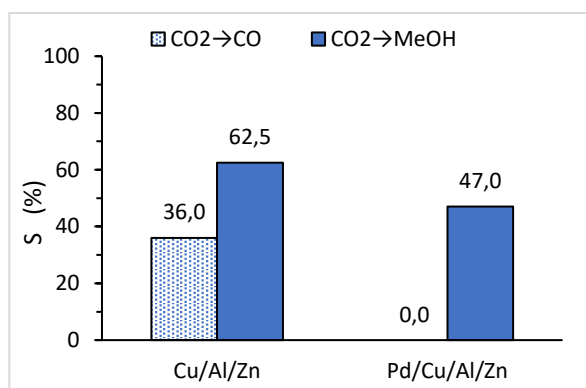


Figura 23: Selectividad en función del catalizador.

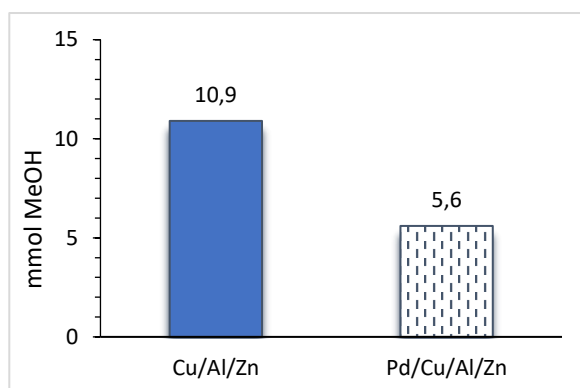


Figura 24: Metanol producido en función del catalizador.

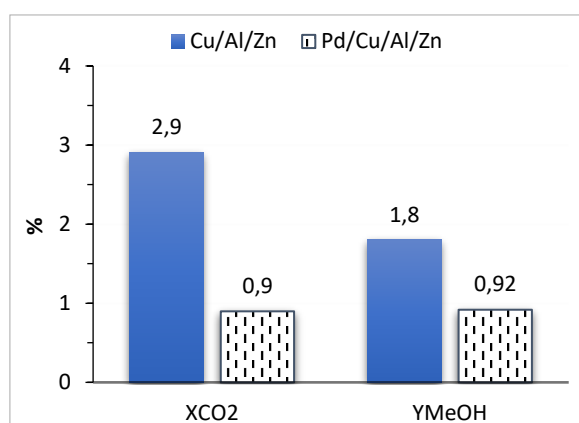


Figura 25: Conversión y rendimiento según catalizador.

El catalizador impregnado de Pd muestra rendimientos y conversiones menores al catalizador CZA. La disminución de la conversión se debe a una pérdida de la actividad catalítica y/o a la pérdida de selectividad. En este sentido no se observa producción de CO, lo que no quiere decir que no se produzca. La explicación más lógica es que la cantidad formada sea inferior al límite de detección del cromatógrafo. Otra posibilidad, menos probable, es la formación de productos secundarios no detectados. En la literatura hay varios artículos en los que se demuestra que el Pd-CZA da mejores resultados que CZA, en estos mismos artículos se pone especial énfasis en que depende mucho del método de síntesis y en varios de ellos expresan sus datos como rendimiento a metanol intrínseco, mmol MeOH/h·molCu_{EXP}, con el propósito de mostrar mejor el efecto del Pd en el catalizador. [20] [27]

4.3. Análisis de membranas permeoselectivas.

4.3.1. Efecto de la presión y la temperatura.

El efecto de la sobrepresión en la permeación para distintas membranas puede observarse en la tabla 12.

Tabla 12: Evolución de la permeación para distintos valores de sobrepresión.

Sobrepresión:	F (mol/m ² ·s·Pa)				
	10.000 Pa	30.000 Pa	60.000 Pa	90.000 Pa	120.000 Pa
LTA-1	5.14E-10	7.37E-10	1.07E-09	1.41E-09	1.74E-09
LTA-2	-	4.62E-08	6.42E-08	8.48E-08	-
Cha Al-1	8.44E-08	7.63E-08	7.79E-08	7.94E-08	8.12E-08
Cha Al-2	1.40E-07	1.04E-07	1.10E-07	1.18E-07	1.26E-07
Cha Ti-1	4.01E-07	4.26E-07	4.49E-07	4.84E-07	1.12E-07
Cha Ti-2	1.95E-08	3.27E-08	3.31E-08	3.36E-08	3.42E-08
PBI	2.97E-07	2.08E-07	2.19E-07	2.29E-07	2.42E-07

La tabla 12 presenta ciertos valores marcados. Se tratan de puntos que no siguen las tendencias del resto del conjunto de datos y que se deben a fallos experimentales más que al comportamiento de las membranas. Prueba de ello es el valor de permeación de ChaTi-1 a 120.000 Pa. Si se observa la tendencia del resto de datos se aprecia que es muy inferior debido a que el sellado de la membrana en el reactor no soportó esa sobrepresión. Algo parecido ocurre con el resto de puntos marcados en la tabla. En estos casos el flujo de N₂ era tan pequeño que con los medios disponibles no era posible medir de forma inequívoca la permeación. Por estas razones dichos datos se han omitido a la hora de evaluar el comportamiento de las membranas, así como de los cálculos posteriores.

Al observar el resto de datos puede verse como la permeación aumenta con la presión, este comportamiento, común a todas las membranas, se debe al flujo laminar. Este flujo es sinónimo de defectos en la membrana, en ocasiones estos defectos pueden alcanzar el tamaño de macroporos (>50nm). Sin embargo, no es el único fenómeno de transporte que se produce. También puede observarse difusión Knudsen, con excepción de las LTA. Esta difusión ocurre en el interior de la red microporosa de la zeolita (< 2nm).

Con el fin de obtener la contribución Knudsen en la difusión de N₂ se representaron los valores de permeación frente a la P_{media} . Siendo ésta última la media entre la presión en el retenido y el permeado.

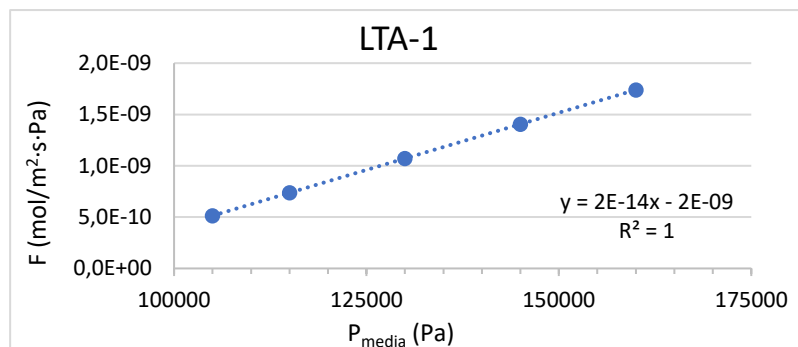


Figura 26: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana LTA-1.

a: -1.83E-9 **F_{Patm} :** 4.32E-10 **%Knudsen:** -422.71

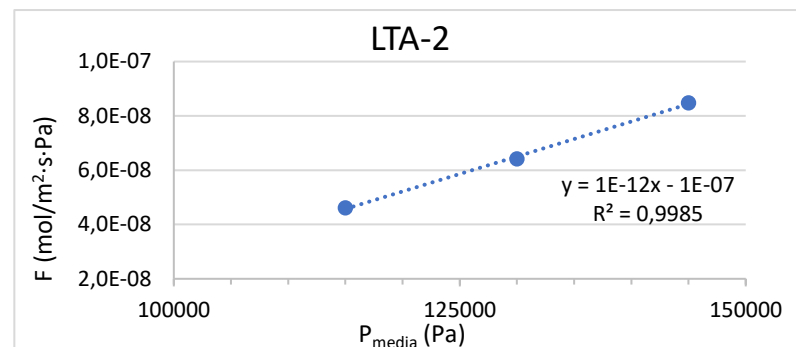


Figura 27: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana LTA-2.

a: -1.02E-7 **F_{Patm} :** 2.81E-8 **%Knudsen:** -363.87

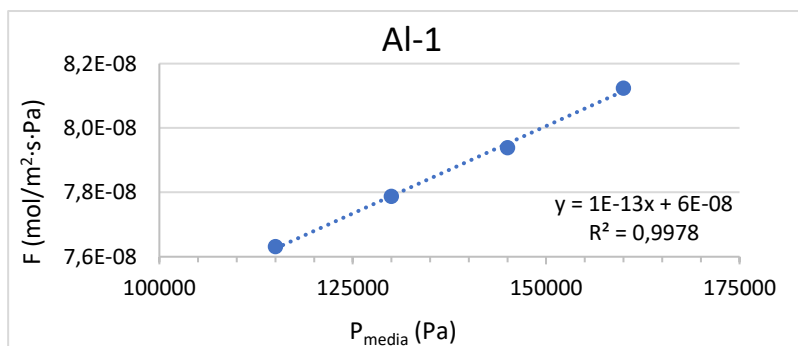


Figura 28: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana Al-1.

a: 6.38E-8 **F_{Patm} :** 7.48E-8 **%Knudsen:** 85.28

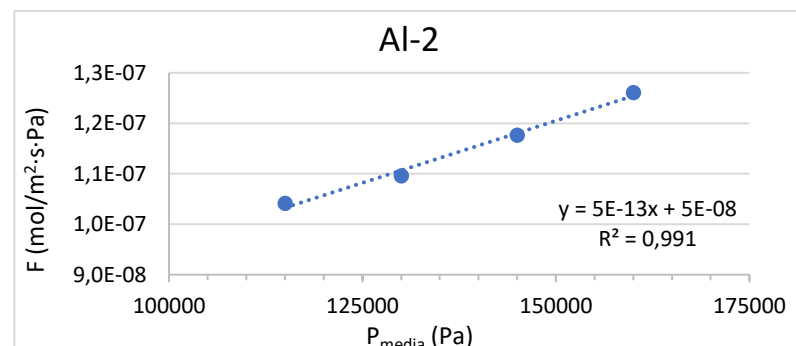


Figura 29: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana Al-2.

a: 2.88E-8 **F_{Patm} :** 3.22E-8 **%Knudsen:** 89.45

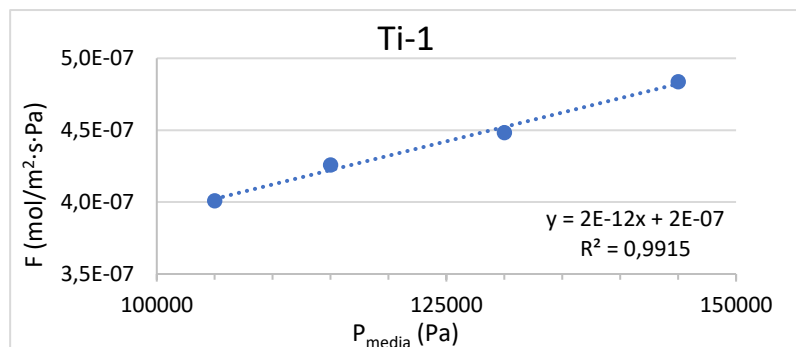


Figura 30: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana Ti-1

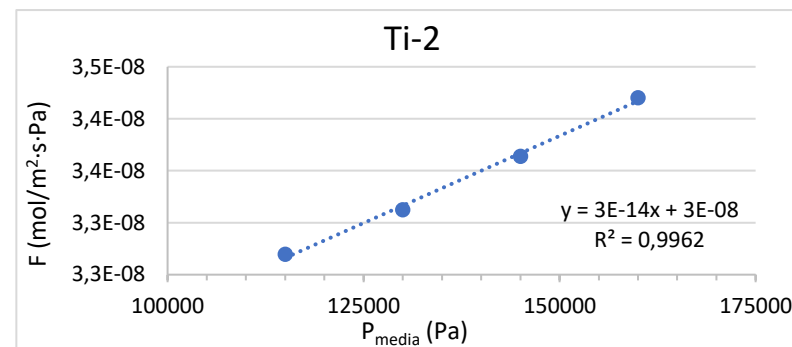


Figura 31: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana Ti-2.

a: 1.92E-7

F_{Patm} : 3.95E-7

%Knudsen: 48.67

a: 4.66E-8

F_{Patm} : 9.65E-8

%Knudsen: 48.29

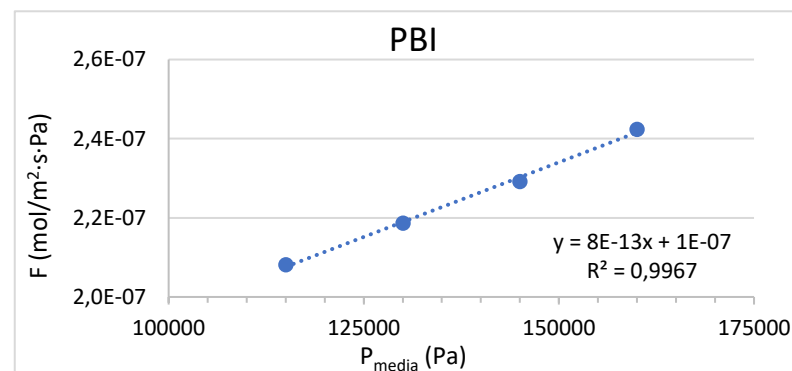


Figura 32: Permeación frente a P_{media} a 210°C, membrana PBI.

a: 1.21E-7

F_{Patm} : 1.97E-7

%Knudsen: 61.25

A partir de los valores de contribución Knudsen (*figuras 26 a 32*) se pueden analizar las diferencias entre membranas del mismo tipo.

Las membranas de LTA presentan un valor de contribución Knudsen negativo debido a un aumento de temperatura que produce una dilatación de los microporos y de los defectos de la membrana, flujo Knudsen y laminar respectivamente. Según un estudio realizado por Caro se produce una dilatación del poro del orden de $10\text{E-}6 \text{ nm/}^{\circ}\text{C}$. [28] Sin embargo, no son las únicas razones por las cuales la pendiente de la recta es tan pronunciada. Existe otro fenómeno relacionado con las redes cristalinas microporosas llamado flujo activado. Este difiere del flujo Knudsen en que se ve afectado exponencialmente por la temperatura. [29]

La diferencia entre los valores de LTA-1 y LTA-2 se debe a la diferencia entre los métodos de preparación y al hecho de que la membrana LTA-1 se ha usado previamente en varios ensayos.

Las membranas de Al presentan los valores de contribución Knudsen más altos y el flujo laminar contribuye poco a la permeación. Esto nos indica que la estructura de las membranas apenas tiene defectos. También se observa que el método de síntesis 2 es algo mejor.

La contribución Knudsen de las membranas de Ti es menor y no hay diferencias entre un método de preparación y otro. Se trata de una red microporosa más frágil en la que el flujo laminar tiene más influencia.

Finalmente, la membrana de PBI presenta un comportamiento intermedio entre las anteriores, al tratarse de un polímero cabe destacar los pocos defectos que presenta.

El análisis de las permeaciones permite caracterizar las membranas para poder reproducirlas en el caso de que una de ellas de buenos resultados en la síntesis de MeOH. A pesar de ello, estos análisis no son suficientes para escoger la membrana adecuada para el ZMR. Por esta razón se hizo un estudio de la selectividad. Los datos están representados en la *figura 33* y la *tabla 13*.

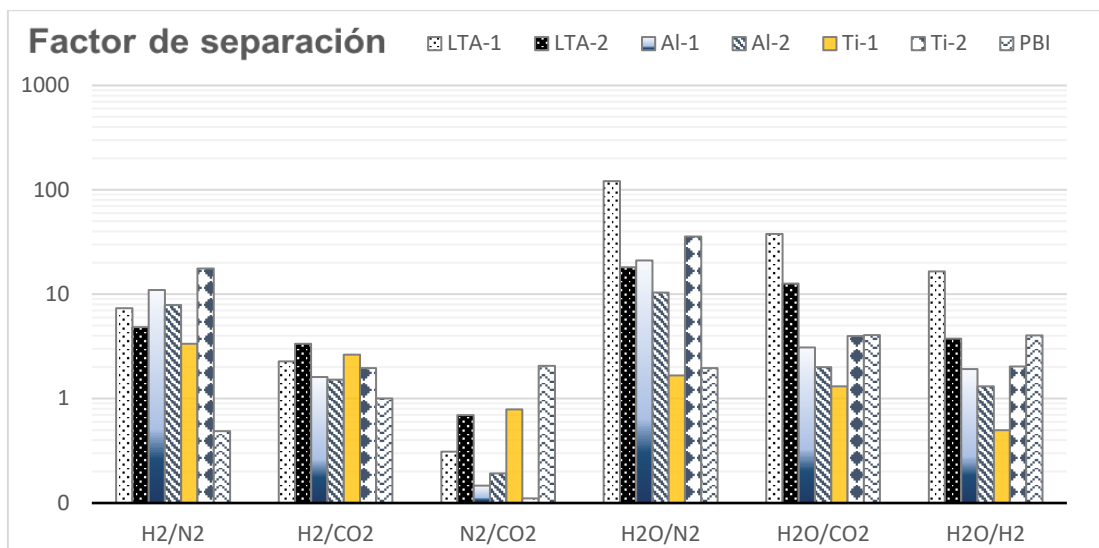


Figura 33: Factores de separación para distintas membranas y compuestos.

En general las membranas presentan escasas selectividades con excepción de las LTA que presentan los valores más altos de afinidad por el agua respecto a los gases permanentes. De las dos, la mejor es LTA-1. Otra membrana con alta selectividad, pero en este caso entre gases permanentes, para H₂/N₂, es la chabazita Ti-2.

Tabla 13: Factores de separación para distintas membranas.

Factor de separación				
	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
LTA-1	7.34	2.28	37.77	16.55
LTA-2	4.83	3.36	12.61	3.76
Al-1	10.98	1.61	3.09	1.92
Al-2	7.90	1.52	2.00	1.31
Ti-1	3.35	2.64	1.31	0.50
Ti-2	17.63	1.96	3.97	2.03
PBI	0.49	1.00	4.06	4.04

No existe una relación clara entre la permeación, la contribución Knudsen y el factor de separación. Parece poco probable que los valores de separación FS estén asociados a la presencia de defectos en la membrana. Las membranas con mayor selectividad son la de menor contribución Knudsen. Resultaría más acertado afirmar que depende del material del que esté compuesta la membrana y su método de preparación.

A pesar de lo expuesto en los ensayos de permeación, donde no parecía haber diferencia entre las membranas de Ti en función de los métodos de síntesis, al ver los datos de selectividad se puede determinar que el método 2 permite al material separar H₂/N₂ más eficazmente.

4.3.2. Efecto del agua

Con el objetivo de entender mejor el funcionamiento de la membrana Ti-2 se realizaron dos ensayos adicionales, con y sin presencia de agua. Las condiciones de los tres ensayos se detallan en la tabla 14.

Tabla 14: Condiciones experimentales para ensayos de selectividad con membrana Ti-2.

	Temperatura	Presión	N ₂	H ₂	CO ₂	Ar	H ₂ O
	°C	atm			ml/min		
Ti-2 inicial	210	1	25	97.3	32.7	70	14.44
Ti-2 sinH ₂ O	23	1	50	50	-	70	-
Ti-2 conH ₂ O	23	1	50	50	-	70	14.44

Con los datos de la figura 34 y figura 35 se puede decir que la temperatura no influye en el factor de separación. En la figura 35 se observa que el ensayo sin agua da una permeación de H₂ similar a la del experimento inicial a pesar de estar a temperatura ambiente. Este experimento también presenta la mayor permeación de N₂ de los tres casos estudiados. La diferencia entre ambas permeaciones es la más pequeña de los tres casos.

En el ensayo a baja temperatura con presencia de agua se ve como las dos permeaciones disminuyen y el FS adquiere un valor similar al del ensayo original a alta temperatura. Esto se debe a que la diferencia entre las permeaciones difiere en un orden de magnitud en ambos casos.

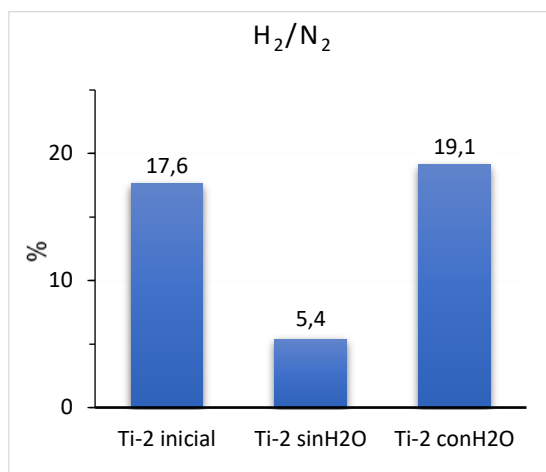


Figura 34: Factores de separación de H₂/N₂ para Ti-2.

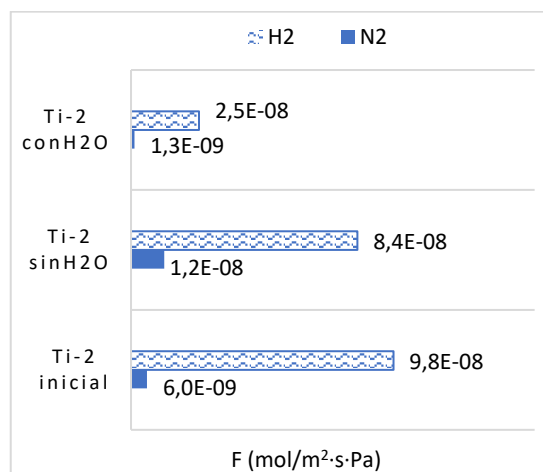


Figura 35: Valores de permeación de H₂ y N₂ para Ti-2.

A la luz de estos datos se puede afirmar que la presencia de agua es fundamental para la separación de H₂/N₂. El agua tapona los poros de la membrana e impide el paso de moléculas con un radio cinético grande como el N₂ y permite el paso de pequeñas como el H₂. [30]

La temperatura no es del todo inocua en estos ensayos pues afecta directamente a los flujos de los gases a través de la membrana. Por esta razón a pesar de mantener el FS hay tanta diferencia en la permeación entre el ensayo inicial y el que se realizó con agua.

El aspecto que no tiene ningún tipo de efecto en ambos parámetros es la presencia de CO₂ en la alimentación.

4.3.3. Comparación entre membranas

Con el objetivo de seleccionar la mejor membrana de las disponibles para el ensayo de reacción en reactor ZMR, se analizaron las permeaciones y las selectividades de todas ellas, como se ha visto en el apartado anterior. Resultado de los distintos análisis se decidió que la mejor membrana era LTA-1. Es la membrana que ofrece mayores factores de separación H₂O/gas permanente (superior a 100 para FS_{H₂O/N₂}), que es la separación selectiva que interesa para el funcionamiento del reactor de membrana.

4.3. Ensayos de producción de MeOH en reactor de ZMR.

Los distintos ensayos realizados en el reactor de membrana, con las condiciones experimentales presentadas en la *tabla 6*, no dieron los resultados esperados. Las figuras 36 y 37 muestran los resultados a distintas temperaturas.

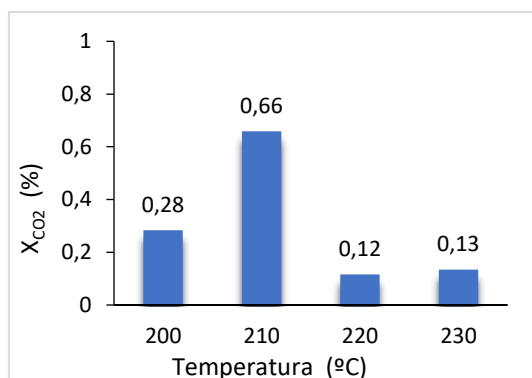


Figura 36: Valores de conversión en ZMR.

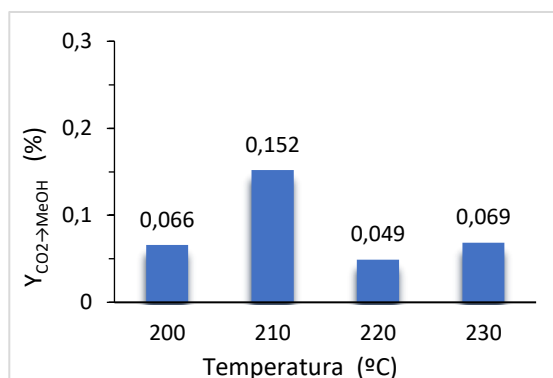


Figura 37: Valores de rendimiento en ZMR.

Al ver conversiones tan bajas se pensó en que alguna fuga fuese la responsable y se examinaron en detalle los caudales de entrada y de salida del reactor. Aunque los balances de carbono e hidrógeno no cuadraban a la perfección no explicaban el descenso tan drástico en los resultados. Prueba de ello son las comparaciones entre los resultados que aporta un reactor TR y un ZMR, ambos con el mismo tipo de fugas y en las mismas condiciones experimentales.

Tabla 15: Comparación entre ensayos en TR y ZMR.

	TR		ZMR	
Errores en los balances	C	H	C	H
%	2.2	11	1.9	1.1
X _{CO2} (%)	2.88		0.659	
Y _{CO2→MeOH} (%)	1.83		0.152	

Ensayos posteriores en los que se disminuyó el efecto de fugas no mejoraron los resultados en ZMR, por lo que definitivamente se descartaron como causa del problema.

El siguiente parámetro que se evaluó fue la disposición del lecho de catalizador. Era posible que si el lecho catalítico no ocupaba toda la superficie activa de la membrana una parte importante de los gases de alimentación atravesaran la membrana sin entrar en contacto con él. Para solucionarlo se calculó el volumen interior de la membrana, se añadió 1 g de catalizador y 0.567 g de SiC como material inerte hasta alcanzar el volumen deseado (*figura 38*).

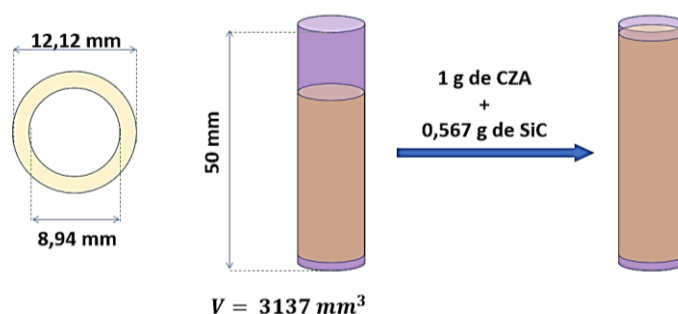


Figura 38: Esquema de disposición del lecho catalítico en el reactor ZMR.

Los resultados fueron de X_{CO_2} : 0.142% y $Y_{\text{CO}_2 \rightarrow \text{MeOH}}$: 0.021%, observándose que en uno de los experimentos un fallo en el controlador de temperatura disparó hizo subir la temperatura hasta los 320°C. Este catalizador se sometió a un análisis BET y se comprobó que había perdido propiedades, véase tabla 7.

Debido a ese aumento de temperatura, se decidió cambiar el catalizador y la membrana. La membrana aunque no parecía haber sufrido daños aparentes, al tratarse de una zeolita, no es conveniente trabajar con ella a temperaturas por encima de 240°C. Se utilizó la membrana LTA-2, el catalizador Pd-CZA y una temperatura de 210°C. El resto de parámetros fueron los habituales, recogidos en la *tabla 6*. Los resultados fueron X_{CO_2} : 0.274% y $Y_{\text{CO}_2 \rightarrow \text{MeOH}}$: 0.003%.

Al obtener prácticamente los mismo resultados se intentó buscar una explicación analizando los mmoles de producto obtenido en las reacciones, *tabla 16*.

Tabla 16: Valores de rendimiento en ZMR.

Temp °C		200	210	220	230
CO mmol	TR	4.08	6.58	12.58	19.18
	ZMR	0.83	3.27	0.27	0.19
MeOH mmol	TR	8.54	10.94	6.80	7.78
	ZMR	0.39	0.94	0.29	0.41
H ₂ O mmol	TR	15.46	10.84	19.13	23.39
	ZMR	16.69	12.91	7.01	12.22

El único producto del que se producían cantidades parecidas a los ensayos de TR era el H₂O. Sin embargo las cantidades de CO y MeOH se reducían drásticamente. Por las reacciones implicadas en el proceso se sabe que no puede formarse agua sin formarse MeOH o CO. Por tanto, estos productos o habían sido retenidos por la membrana o no se habían determinado de forma adecuada.

5. Conclusiones

Al analizar las condiciones de reacción para la síntesis de metanol a través de la hidrogenación de CO₂ se puede concluir que las mejores condiciones para la síntesis de metanol son:

- Temperaturas bajas
- Altas presiones
- Alto tiempo espacial
- Relación molar H₂/CO₂ : 5/1

El objetivo de la investigación volver el proceso más eficiente, menor consumo de energía, menos subproductos, menor consumo. Por esta razón se escogen temperaturas bajas a pesar de que la mayor conversión tenga lugar a 240°C. Lo mismo ocurre con el catalizador el mejor es aquel con mayor selectividad, Pd-CZA, a pesar de presentar menos actividad, menor conversión y rendimiento.

Respecto a los catalizadores los método de síntesis dan buenos resultados pero aún pueden modificarse las síntesis para que la composición sea más homogénea. Ocurre lo mismo con la adición de Pd.

El uso de un reactor de membrana produciría grandes beneficios desde el punto de vista medioambiental y económico. Reduciría el efecto invernadero y reduciría los costes de producción.

Para que esto ocurra es preciso encontrar una membrana con selectividad adecuada y que soporte las condiciones de reacción. Como puede verse en los ensayos de permeación no cualquier membrana cumple con los requisitos. De todas las membranas analizadas solo una presenta resultados favorables, LTA-1. En esta membrana los flujos de agua son mayores a los de los gases a pesar de la influencia de la temperatura.

Se ha demostrado que, además de la temperatura, influye la diferencia de presión total entre los dos lados de la membrana. La presencia de agua ha demostrado tener un papel crucial en la selectividad de las membranas.

Finalmente, en los experimentos con membrana no se ha conseguido operar el ZMR para obtener la mejora que se buscaba. La explicación más plausible del porqué de estos resultados es que al separar las corrientes los productos tengan una presión parcial tan baja que no lleguen a condensarse, la reacción tiene lugar, pero nuestra planta no tiene el diseño adecuado para medir la reacción.

En el futuro inmediato de la investigación se contempla mejorar la planta de ZMR, quizá desarrollar un nuevo reactor, y continuar con la búsqueda de membranas más selectivas y resistentes a altas presiones y temperaturas.

6. Bibliografía

- [1] NASA, «<https://earthobservatory.nasa.gov/Features/GlobalWarming/page2.php>,» [En línea]. [Último acceso: 06 11 2018].
- [2] A. e. d. medioambiente, «SOER 2015. Contaminación del aire,» 2015.
- [3] S. Saeidi, «N.A.S Amin, M.R. Rahimpour, Hydrogenation of CO₂ to value added products – A review and potential future developments,» *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 5, pp. 66-81, 2014.
- [4] F. Gallucci, « L. Paturzo, A. Basile, An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor,» *Chemical Engineering and Processing*, vol. 43, pp. 1029-1036, 2004.
- [5] E. Trillo, «M. F. Rosa, Electrólisis PEM de baja temperatura y sus aplicaciones industriales,» Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla, Sevilla, 2015.
- [6] M.C. Clemente, « M. Montes, C. Fúnez, El hidrógeno como almacén energético. Aplicación de la pila de combustible reversible polimérica,» *Anales de la Real Academia de Doctores de España*, vol. 14, pp. 71-91, 2010.
- [7] J.A.Moulijn, M. Makkee, A.E. Van Diepen, *Chemical Process Technology*, New York: John Wiley and Sons, 2nd edition, 2001.
- [8] B. 1923.Alemania Patente 415686,441433, and 462837, 1923.
- [9] A. Riaz, « G. Zahedi, J. J. Klemes, A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 57, pp. 19-37, 2013.
- [10] K. Atsonios, «K.D. Panopoulos, E. Kakaras, Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation,» *International Journal of hydrogen energy*, vol. 41, pp. 2202-2214, 2016.
- [11] „ J. Toyir, «P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs, Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 29, p. 207–215, 2001.
- [12] Y. Zhang, «Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, A high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 158, pp. 105-120, 1997.
- [13] M. A. Salomón, « J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Synthesis of MTBE in zeolite membrane reactors,» *Applied Catalysis A*, vol. 200, pp. 201-210, 2000.
- [14] M. Menéndez, «E. Piera, J. Coronas, J. Santamaría, Reactor de membrana de zeolita para la

- obtención de metanol y otros alcoholes a partir de gas de síntesis.». España Patente ES 2 164 544 B1, 2003.
- [15] M. M. C. Téllez, «Zeolite membrane reactors,» *Membranes for membrane reactors*, pp. 243-273, 2011.
- [16] F. Q. M. G. B. G. Dawkins, Polybenzimidazole (PBI) high temperature polymers and blends., USA: PBI Performance Products, Inc., 2014.
- [17] J. Gorbe, «J. Lasobras, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez, I. Kumakiri, H. Kita, Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production.,» *Separation and Purification Technology*, vol. 200, p. 164–168, 2018.
- [18] IZA, «<http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA>,» International Zeolite Association. [En línea]. [Último acceso: 29 04 2019].
- [19] Z. Hong, «Y. Cao, J. Deng, K. Fan, CO₂ hydrogenation of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by a novel gel-network-coprecipitation method,» *Catalysis Letters*, vol. 88, pp. 37-44, 2002.
- [20] M. Cabrera, «M. L. Granados, J. L. G. Fierro, Reverse Topotactic Transformation of a Cu-Zn- Al Catalyst during Wet Pd Impregnation: Revelance for the Performance in Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Mixtures,» *Journal of Catalysis*, vol. 210, pp. 273-284, 2002.
- [21] I. M. Cabrera, «M. L. Granados, P. Terreros, J.L.G. Fierro, CO₂ hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 45, pp. 251-256, 1998.
- [22] G. Simson, «E. Prasetyo, S. Reiner, O. Hinrichsen, Continuous precipitation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis in microstructured reactors with alternative precipitating agents,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 450, pp. 1-12, 2013.
- [23] G. H. Graaf, «J. G. M. Winkelman, Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water–Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, p. 5854–5864, 2016.
- [24] J. Yoshihara, «S. C. Parker, A. Schafer, C. T. Campbell, Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper,» *Catal. Lett.*, vol. 31, pp. 313-324, 1995.
- [25] C. V. Ovensen, «B. S. Clausen, J. Schiotz, P. Stoltze, H. Topsøe, J. K. Nørskov, Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts,» *J. Catal.*, vol. 168, pp. 133-142, 1997.
- [26] G. Barbieri, «G. Marigliano, G. Golemme, E. Drioli, Simulation of CO₂ hydrogenation with CH₃OH removal in a zeolite membrane reactor,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 85, pp. 53-59, 2002.
- [27] S. G. Jadhav, «P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi, Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, p. 2557–2567, 2014.
- [28] J. Caro, «M. Noack, P. Kölsch, R. Schafer, Zeolite membranes-state of their development and perspective,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 38, pp. 3-24, 2000.

- [29] S. Miachon., «P. Ciavarella, L. van Dyk, I. Kumakiri, K. Fiaty, Y. Schuurman, J.A. Dalmon, Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties,» *Journal of Membrane Science*, vol. 298, pp. 71-79, 2007.
- [30] M. Menéndez., Á. Berenguer, M.^a J. Caturla, J.M. Molina, E. Morallón, C. Quijada, M.C. Román, J.C. Sancho, L.Vidal, Recent advances within the field of materials science in Spain., Alicante: Publicacions Universitat d'Alacant, 2015.

ANEXOS

Índice

Índice de Figuras	II
Índice de Tablas.....	II
A. Síntesis de catalizador.....	1
B. Calibraciones	2
B.1. Ar (Brooks 5850 series)	2
B.2. N ₂ y CO ₂ (Alicat scientific)	3
B.3. H ₂ (Alicat scientific)	4
B.4. N ₂ (Brooks 5850series).....	4
B.5. Calibrado Bomba HPLC (LC-10AT SHIMADZU)	5
C. Reactores.....	5
D. Plantas de síntesis de metanol.....	8
E. Cálculo de curvas de equilibrio	10
F. Permeación	11
G. Reacción en membrana.....	12

Índice de Figuras

Figura 1: Rampas de calcinación.	2
Figura 2: Recta calibrado Ar.	3
Figura 3: Recta de calibración para CO ₂ y N ₂	3
Figura 4: Recta de calibración para H ₂	4
Figura 5: Recta de calibración para N ₂	4
Figura 6: Recta de calibrado para bomba HPLC.	5
Figura 7: Dimensiones del reactor tradicional.	5
Figura 8: Dimensiones del reactor ZMR A.	6
Figura 9: Dimensiones del reactor ZMR B.	6
Figura 10: Esquema planta TR.	8
Figura 11: Esquema planta ZMR.	9
Figura 12: Equilibrio en función de la temperatura	11

Índice de Tablas

Tabla 1: Peso molecular según casa comercial.	1
Tabla 2: Moles de elemento en función de la relación molar.	1
<i>Tabla 3: Datos de calibración Ar.</i>	<i>3</i>
<i>Tabla 4: Datos de calibración CO₂ y N₂.</i>	<i>3</i>
Tabla 5: Datos de calibración H ₂	4
<i>Tabla 6: Datos calibrado N₂.</i>	<i>4</i>
<i>Tabla 7: Datos calibrado HPLC.</i>	<i>5</i>
Tabla 8: Caudales y resultados de las reacciones en ZMR.	13

A. Síntesis de catalizador

La síntesis del catalizador se realiza por co-precipitación siguiendo los pasos descritos por Hong et al. y Cabrera et al. Se parte de sales de nitrato de los metales de interés y carbonato de sodio para controlar el pH y provocar la precipitación:

Tabla 1: Peso molecular según casa comercial.

Panreac	
Na_2CO_3 : 105.99 g/mol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 241.60 g/mol
Sigma Aldrich	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 297.49 g/mol	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 375.13 g/mol
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 230.43 g/mol	

Con ellas se preparan 250 ml de una disolución 1M con la relación molar.

Tabla 2: Moles de elemento en función de la relación molar.

	Cu	Zn	Al
Relación molar	45	45	10
Para 250 ml de una disolución 1M	0.1125	0.1125	0.025

Como la relación entre moles nitrato y moles de elemento es 1:1 los cálculos son:

$$\frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol de Nitrato de Zn}} \rightarrow 0.1125 \cdot 297.49 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 33.46 \text{ g de } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol de Nitrato de Cu}} \rightarrow 0.1125 \cdot 241.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 27.18 \text{ g de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{1 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol de Nitrato de Al}} \rightarrow 0.025 \cdot 375.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9.3785 \text{ g de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$0.25 \text{ L} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 105.99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 26.4975 \text{ g de } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

La disolución de nitratos se adiciona, gota a gota, a 100 mL de agua a 70°C a la vez que se mantiene la mezcla a pH:8 utilizando la disolución de Na_2CO_3 . Después de los 30 minutos de

adición, le siguen otros 30 de maduración con agitación constante. El sólido obtenido se filtra y lava con agua caliente.

El sólido se seca a 100°C en estufa durante 12 horas. Una vez seco se somete al proceso de calcinación especificado en la *figura 1*.

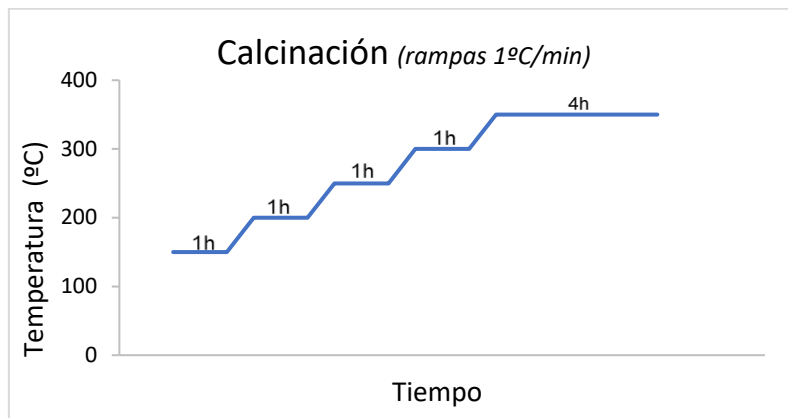


Figura 1: Rampas de calcinación.

Con el fin de reducir la sobrepresión de los experimentos seleccionamos un tamaño de partícula comprendido entre 200-315 μm . Para obtener una mayor cantidad de catalizador útil se reaglomeró con agua, y se repitió la síntesis obteniendo un total de 4.16 g.

Prevía a la reacción se realiza la activación del catalizador por reducción con H_2 . La reducción se lleva a cabo en flujo continuo de H_2 : 15 mL/min STP y N_2 : 90 mL/min STP a 260°C durante 3 horas.

B. Calibraciones

Con el fin de obtener resultados más viables se calibraron los controladores de flujo másico todas las calibraciones se han calculado en condiciones normales. Se medía la presión y temperatura del laboratorio el día del calibrado.

B.1. Ar (Brooks 5850 series)

En la tabla 3 se recogen los valores medidos y la figura 2 muestra la recta de calibrado.

Tabla 3: Datos de calibración Ar.

Apertura	Q (STP)	
%	ml/min	
5	16.06	
10	34.83	
20	71.61	
30	107.98	
40	146.42	
50	184.32	
60	221.28	
70	258.63	
80	297.27	
90	336.46	
100	372.04	
Temperatura	°C	26
Presión	mmHg	736

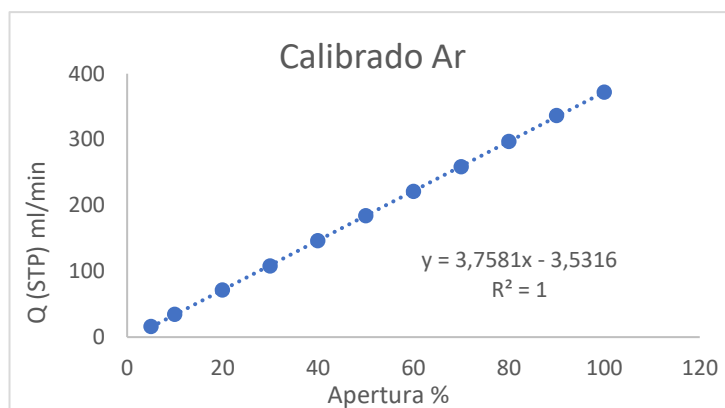


Figura 2: Recta calibrado Ar.

B.2. N₂ y CO₂ (Alicat scientific)

En la tabla 4 se recogen los valores medidos y la figura 3 muestra la recta de calibrado.

Tabla 4: Datos de calibración CO₂ y N₂.

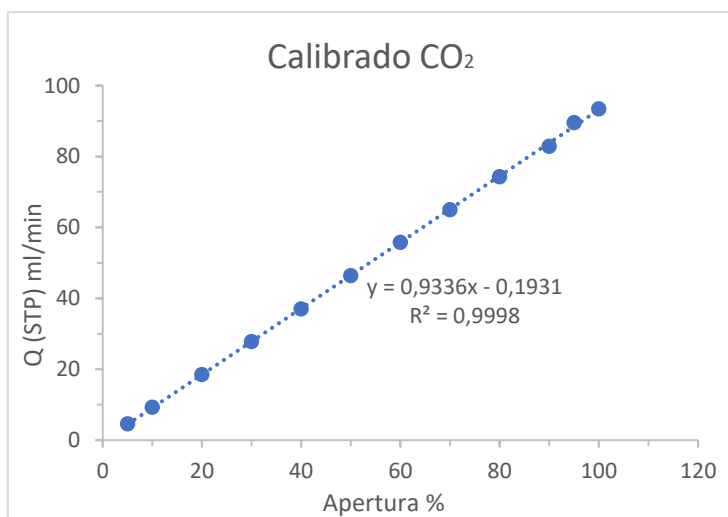


Figura 3: Recta de calibración para CO₂ y N₂.

Apertura	Q (STP)	
%	ml/min	
5	4.6	
10	9.3	
20	18.5	
30	27.8	
40	37	
50	46.4	
60	55.8	
70	65	
80	74.3	
90	82.9	
95	89.5	
100	93.4	
Temperatura	°C	25.5
Presión	mmHg	729

B.3. H₂ (Alicat scientific)

En la tabla 5 se recogen los valores medidos y la figura 4 muestra la recta de calibrado.

Tabla 5: Datos de calibración H₂.

Apertura	Q (STP)	
%	ml/min	
5	4.4	
10	9.1	
20	18.3	
30	27.3	
40	35.5	
50	44.4	
60	53.6	
70	62.4	
80	72	
90	80.3	
95	84.7	
100	89.2	
Temperatura	°C	25
Presión	mmHg	729

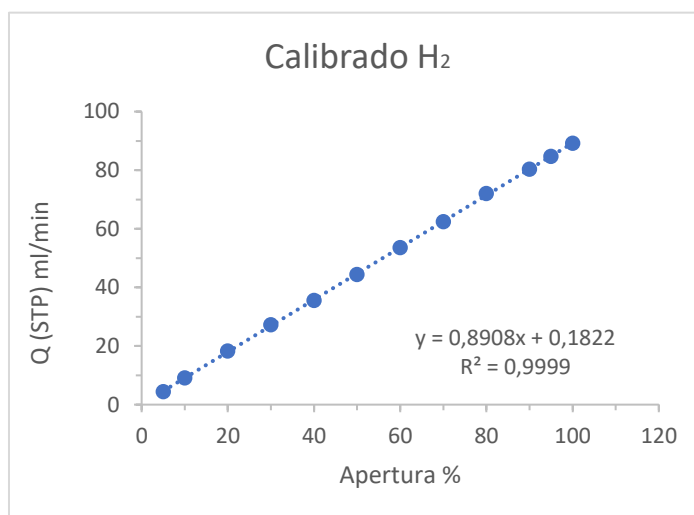


Figura 4: Recta de calibración para H₂.

B.4. N₂ (Brooks 5850series)

Tabla 6: Datos calibrado N₂.

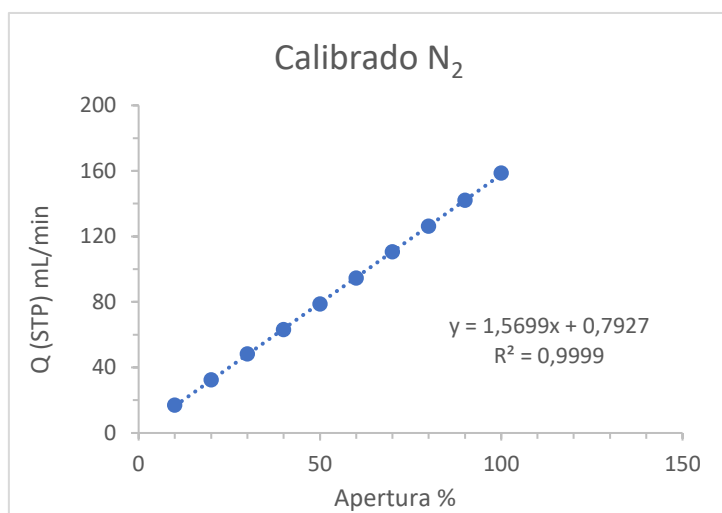


Figura 5: Recta de calibración para N₂.

Apertura	Q (STP)	
%	ml/min	
10	16.9	
20	32.5	
30	48.3	
40	63.0	
50	78.7	
60	94.5	
70	110.5	
80	126.1	
90	142.1	
100	158.7	
Temperatura	°C	25
Presión	mmHg	729

B.5. Calibrado Bomba HPLC (LC-10AT SHIMADZU)

Para realizar un medir el caudal obtenido con precisión la cantidad obtenida se pesaba en lugar de medir el volumen.

Tabla 7: Datos calibrado HPLC.

Set Point	Q	
%	ml/min	
0.005	0.00035	
0.01	0.010	
0.02	0.021	
0.04	0.042	
0.08	0.083	
0.13	0.136	
0.2	0.211	
0.4	0.410	
0.7	0.743	
1	1.054	
1.25	1.320	
Temperatura	°C	22
Presión	mmHg	725

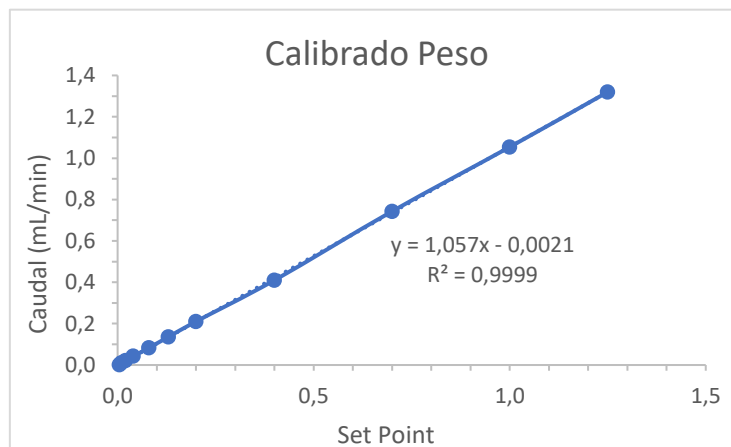


Figura 6: Recta de calibrado para bomba HPLC.

C. Reactores

En la figura 7 se observan las dimensiones del reactor tradicional.

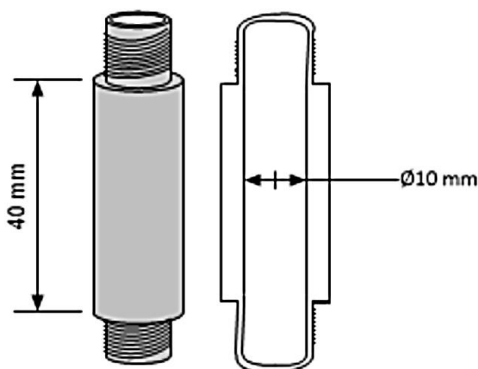


Figura 7: Dimensiones del reactor tradicional.

En la figura 8 y 9 se observan las dimensiones de los reactores usados en los experimentos.

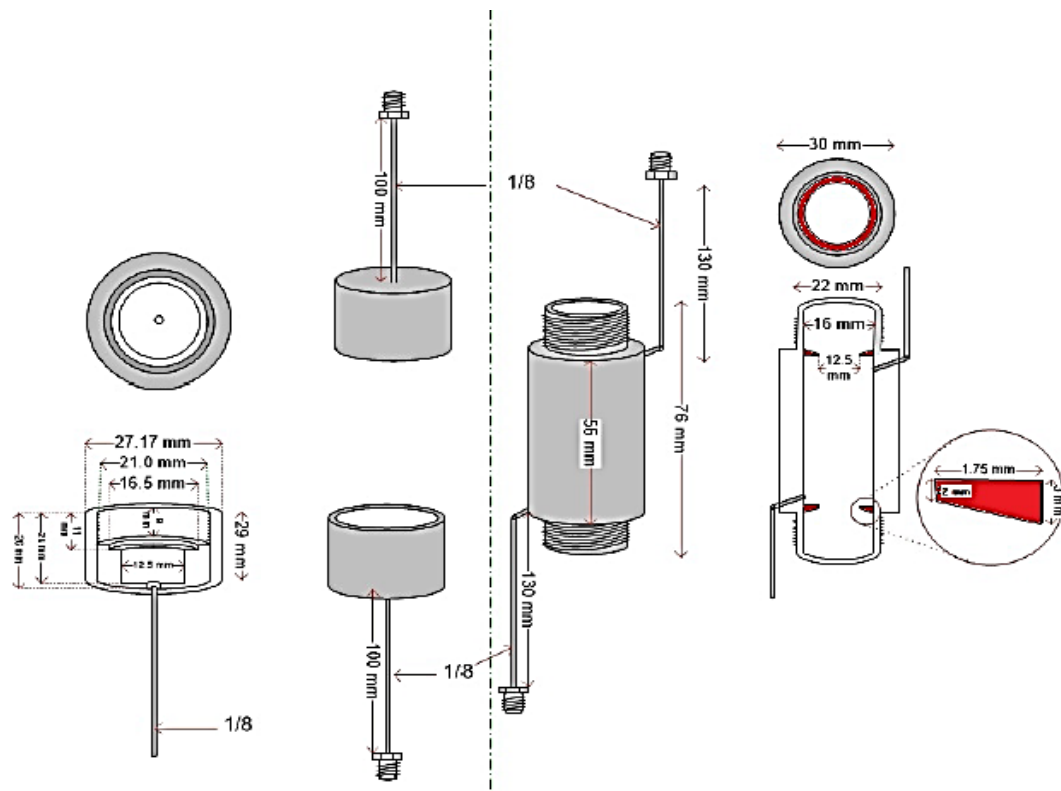


Figura 8: Dimensiones del reactor ZMR A.

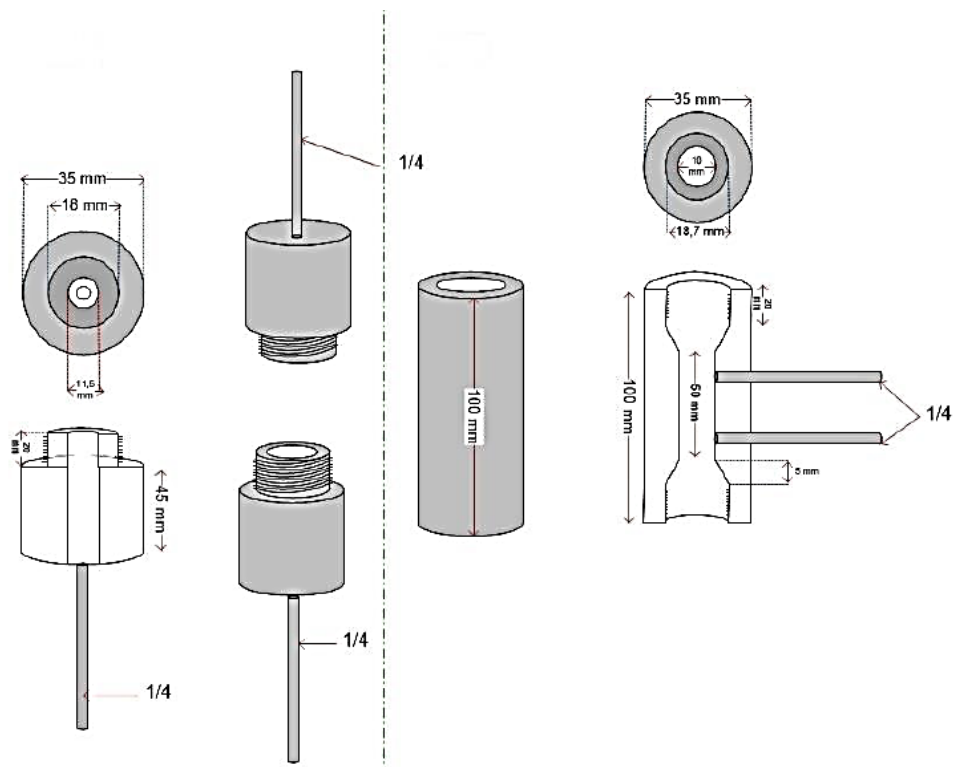


Figura 9: Dimensiones del reactor ZMR B.

Las membranas se colocaban y sellaban mediante juntas de grafito, anillos metálicos y de pasta de grafito (grafito+termogreen).

La membrana se sella para que los gases sólo puedan pasar a través de la pared de la misma por lo que su colocación y ajuste es crucial para evitar posibles fugas. Durante el ajuste también se debe tener mucho cuidado porque un sobreesfuerzo puede partirla.

D. Plantas de síntesis de metanol

Figura 10: Esquema planta TR.

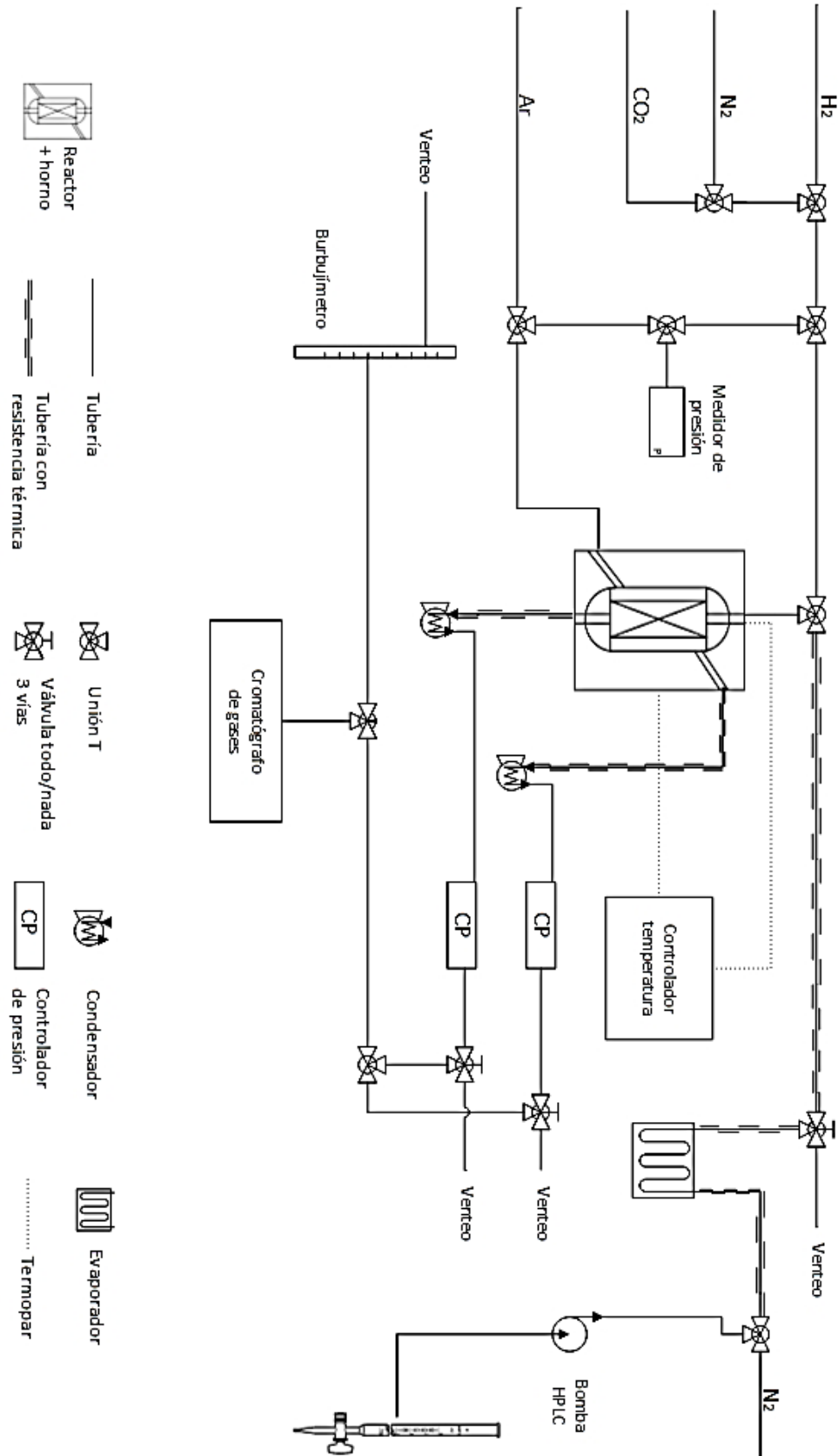
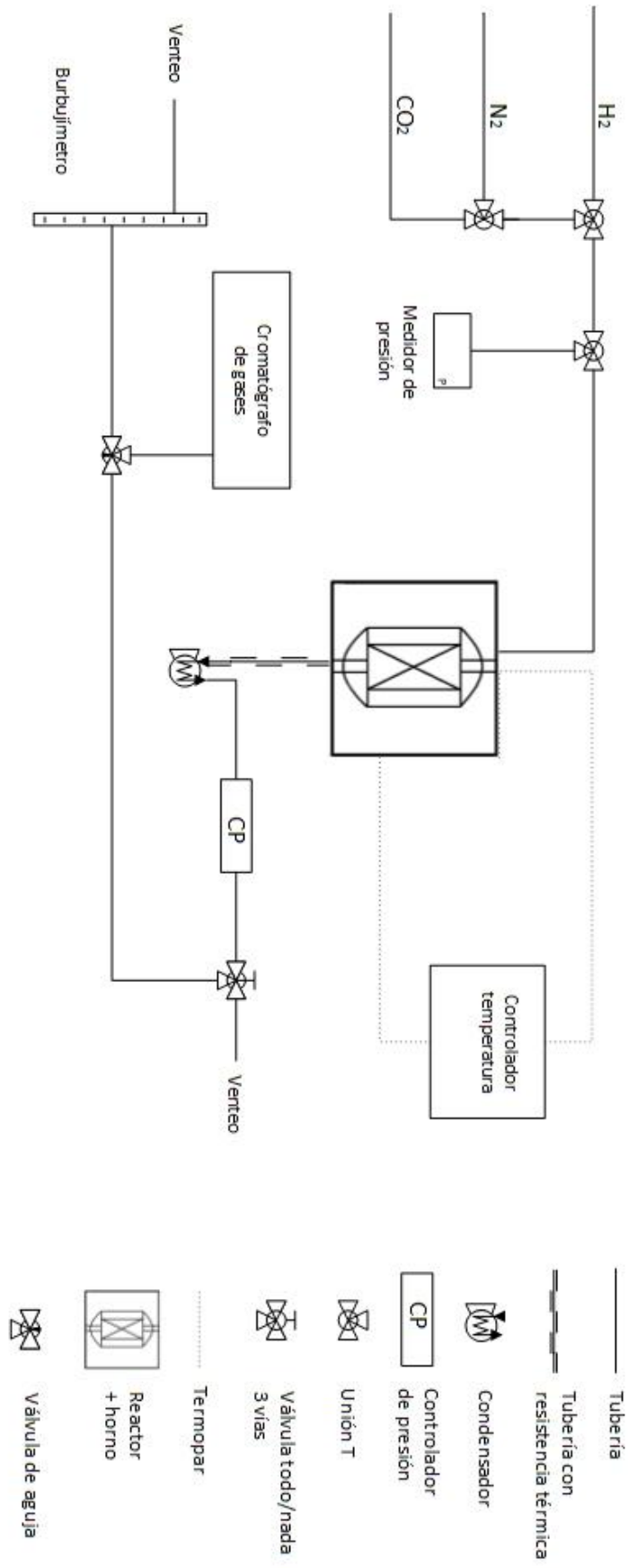


Figura 11: Esquema planta ZMR.



E. Cálculo de curvas de equilibrio

A partir de la investigación realizada por Graf et. al. para determinar una ecuación que nos permita conocer la constante de equilibrio para la hidrogenación de CO₂ se ha realizado el siguiente tratamiento de datos.

Las constantes de equilibrio se han calculado a partir de las ecuaciones obtenidas por Graf et. al.

$$\ln Kp_1^o(T): \frac{1}{RT} [a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 + a_6T^5 + a_7T \cdot \ln T]$$

$$\begin{array}{lll} a_1: 7,44140 \cdot 10^4 & a_2: 1,89260 \cdot 10^2 & a_3: 3,2443 \cdot 10^{-2} \\ a_4: 7,0432 \cdot 10^{-6} & a_5: -5,6053 \cdot 10^{-9} & a_6: 1,0344 \cdot 10^{-12} \\ & a_7: -6,4364 \cdot 10^{-1} \end{array}$$

$$\ln Kp_2^o(T): \frac{1}{RT} [b_1 + b_2T + b_3T^2 + b_4T^3 + b_5T^4 + b_6T^5 + b_7T \cdot \ln T]$$

$$\begin{array}{lll} b_1: -3,94121 \cdot 10^4 & b_2: -5,41516 \cdot 10 & b_3: -5,5642 \cdot 10^{-2} \\ b_4: 2,5760 \cdot 10^{-5} & b_5: -5,6053 \cdot 10^{-9} & a_6: 1,0344 \cdot 10^{-12} \\ & a_7: -6,4364 \cdot 10^{-1} \end{array}$$

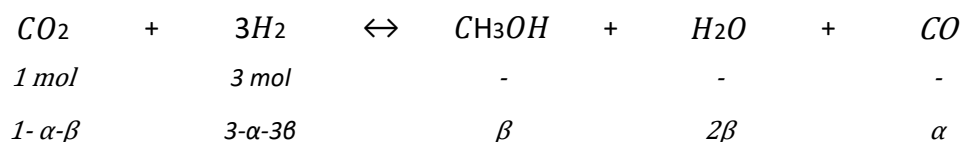
$$Kp_3^o = Kp_1^o \cdot Kp_2^o$$

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \quad K_{p1}: \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad K_{p2}: \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}}$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad K_{p3}: \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}$$

Se analiza la evolución de productos y reactivos en el momento cero y en el equilibrio teniendo en cuenta todas las reacciones implicadas.



Así el número total de moles es el siguiente: $4 - \alpha - \beta$

Si expresamos las presiones parciales en función de los coeficientes obtenemos:

$$P_{CO_2}: \frac{1 - \alpha - \beta}{4 - \alpha - \beta} \cdot P_T$$

$$P_{H_2}: \frac{3 - \alpha - 3\beta}{4 - \alpha - \beta} \cdot P_T$$

$$P_{CO}: \frac{\alpha}{4 - \alpha - \beta} \cdot P_T$$

$$P_{H_2O}: \frac{2\beta}{4 - \alpha - \beta} \cdot P_T$$

$$P_{CH_3OH}: \frac{\beta}{4 - \alpha - \beta} \cdot P_T$$

A partir de estas ecuaciones y con la ayuda de la herramienta Excel SOLVER se calculan los valores de α y β en el equilibrio a distintas temperaturas para obtener la presión parcial, X_A , de las distintas especies involucradas. La presión total a la que se realizan los cálculos es la misma que en los experimentos, 9 atm. Así, obtenemos la siguiente gráfica.

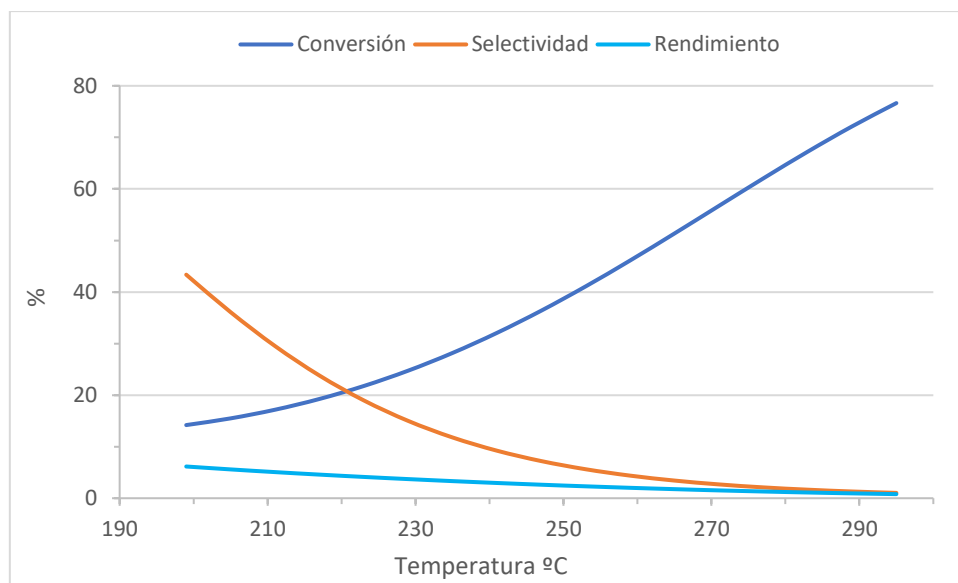


Figura 12: Equilibrio en función de la temperatura

F. Permeación

La permeación se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno que pasaba al permeado, el cual se media con ayuda de un burbujímetro. Los cálculos son los siguientes:

$$F \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right) = \frac{n \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)}{2 \cdot \pi \cdot R \text{ (m)} \cdot H \text{ (m)} \cdot \Delta P \text{ (Pa)}}$$

Q: caudal

n: caudal molar

R: constante de los gases ideales

h: altura

R: radio

ΔP: Diferencia de presión entre el retenido y el permeado

El caudal molar se obtiene a partir del siguiente tratamiento de datos:

$$Q \left(\frac{mL}{s} \right) \cdot \frac{1L}{1000mL} \cdot \frac{P (atm)}{0.082 \left(\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \right) \cdot T (K)} = n \left(\frac{mol}{s} \right)$$

La diferencia de presiones en este caso, solo un compuesto y a presión atmosférica, es la sobrepresión aplicada en el retenido.

$$FS_{A/B} = \frac{[x_A/x_B]_{permeado}}{[x_A/x_B]_{retenido}}$$

G. Reacción en membrana.

En este apartado se detalla el cálculo de conversión, selectividad y rendimiento. Se explica uno con detalle y del resto se dan los valores en la tabla 8. Las condiciones experimentales son las que se detallan en el apartado 4.3.

$$n_{CO_2} \text{ entran: } 594.59 \text{ mmol } CO_2$$

$$n_{H_2} \text{ entran: } 1800.6 \text{ mmol } H_2$$

$$n_{CO_2} \text{ salen} = Ret_{CO_2} + Per_{CO_2} = 575.0 + 18.11 = 593.11 \text{ mmol } CO_2$$

$$n_{H_2} \text{ salen} = Ret_{H_2} + Per_{H_2} = 1604.33 + 178.44 = 1782.77 \text{ mmol } H_2$$

$$n_{MeOH} \text{ salen} = Ret_{MeOH} + Per_{MeOH} = 0.391 + 0 = 0.391 \text{ mmol } MeOH$$

$$n_{CO} \text{ salen} = Ret_{CO} + Per_{CO} = 0.829 + 0 = 0.829 \text{ mmol } CO$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{entran} - n_{salen}}{n_{entran}} \cdot 100 = \frac{1800.6 - 1782.8 \text{ mmol}}{1800.6 \text{ mmol}} \cdot 100 = 0.989 \%$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_{entran} - n_{salen}}{n_{entran}} \cdot 100 = \frac{594.59 - 593.11}{594.59} \cdot \frac{mmol}{mmol} \cdot 100 = 0.248 \%$$

$$S_{CO_2 \rightarrow MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{n_{entran} - n_{salen}} \cdot \frac{a}{c} \cdot 100 = \frac{0.391}{594.59 - 593.11} \cdot \frac{1 mmol}{1 mmol} \cdot 100 = 26.51 \%$$

$$Y_{CO_2 \rightarrow MeOH} = S_{CO_2 \rightarrow MeOH} \cdot X_{CO_2} = \frac{n_{MeOH}}{n_{CO_2}} \cdot \frac{a}{c} = \frac{0.391}{594.59} \cdot \frac{1 mmol}{1 mmol} \cdot 100 = 0.066 \%$$

$$S_{CO_2 \rightarrow CO} = \frac{n_{CO}}{n_{entran} - n_{salen}} \cdot \frac{a}{c} \cdot 100 = \frac{0.829}{594.59 - 593.11} \cdot \frac{1 mmol}{1 mmol} \cdot 100 = 56.21 \%$$

$$Y_{CO_2 \rightarrow CO} = S_{CO_2 \rightarrow CO} \cdot X_{CO_2} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} \cdot \frac{a}{c} = \frac{0.829}{594.59} \cdot \frac{1 mmol}{1 mmol} \cdot 100 = 0.139 \%$$

Tabla 8: Caudales y resultados de las reacciones en ZMR.

	Temp °C	200			Temp °C	210		
	Ret		Per		Ret		Per	
	mmol/min	%	mmol/min	%	mmol/min	%	mmol/min	%
CO ₂	1.3689	26.28	0.04343	1.20	1.3671	27.17	0.04718	1.31
H ₂	3.8225	73.40	0.42502	11.75	3.6524	72.57	0.45607	12.63
Ar	0.0000	0.00	3.12291	86.33	0.0000	0.00	3.08186	85.34
CO	0.0020	0.04	0.00000	0.00	0.0069	0.14	0.00063	0.02
MeOH	0.0009	0.02	0.00000	0.00	0.0022	0.04	0.00000	0.00
H ₂ O	0.0137	0.26	0.02601	0.72	0.0040	0.08	0.02567	0.71
Conversión	CO ₂	0.248	H ₂	0.989	CO ₂	0.659	H ₂	0.794
Selectividad	CO	56.21	MeOH	26.51	CO	23.05	MeOH	79.94
Rendimiento	CO	0.139	MeOH	0.066	CO	0.527	MeOH	0.152
mmol MeOH	0.3911				0.9426			
mmol CO	0.8292				3.2692			
mmol H ₂ O	16.6911				12.9107			
	Temp °C	220			Temp °C	230		
	Ret		Per		Ret		Per	
	mmol/min	%	mmol/min	%	mmol/min	%	mmol/min	%
CO ₂	1.3757	26.26	0.04721	1.29	1.3496	26.35	0.05135	1.39
H ₂	3.8539	73.55	0.48121	13.15	3.7606	73.41	0.51332	13.85
Ar	0.0000	0.00	3.12291	85.35	0.0000	0.00	3.12291	84.27
CO	0.0004	0.01	0.00021	0.01	0.0003	0.01	0.00014	0.00
MeOH	0.0007	0.01	0.00000	0.00	0.0010	0.02	0.00000	0.00
H ₂ O	0.0091	0.17	0.00757	0.21	0.0110	0.21	0.01813	0.49
Conversión	CO ₂	0.116	H ₂	0.426	CO ₂	0.134	H ₂	0.728
Selectividad	CO	39.01	MeOH	42.70	CO	24.41	MeOH	51.35
Rendimiento	CO	0.045	MeOH	0.049	CO	0.0327	MeOH	0.0687
mmol MeOH	0.2959				0.4051			
mmol CO	0.2703				0.1926			
mmol H ₂ O	7.0115				12.2187			

