



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Preparación y caracterización de adsorbentes para un proceso de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en reactor de lecho fluidizado para la síntesis de metanol

Preparation and characterization of sorbents for a CO<sub>2</sub> hydrogenation process in fluidized bed reactor for methanol synthesis

Autor

Nerea García Mateo

Director/es

Jaime Soler Herrero

Enrique Romero Pascual

Máster en Química Industrial

Facultad de Ciencias

2023-2024

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Jaime Soler y a Enrique Romero la oportunidad que me brindaron para realizar mi Trabajo Fin de Máster en el Grupo de Catálisis Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) de la Universidad de Zaragoza.



Agradecer también a mis compañeros de laboratorio por hacer más amenos los días allí y ayudarme en todos los problemas y dudas que me iban surgiendo a lo largo de estos meses.

Y una mención especial a Javier Lasobras, quien me ha ayudado y guiado tanto, porque sin su incansable empeño para solucionar todos y cada uno de los problemas que me surgían, no habría sido capaz de terminar el proyecto. Sin duda, se lleva la gran parte de mis agradecimientos.



## RESUMEN

El proyecto que se presenta en esta memoria se centra en la preparación y caracterización de varios adsorbentes para un proceso de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en reactor de lecho fluidizado en la síntesis de metanol.

Es una alternativa muy prometedora para reducir el CO<sub>2</sub> y con ello también, las emisiones de gases de efecto invernadero y obtener el máximo rendimiento en la obtención de metanol.

El trabajo consistió en una caracterización fisicoquímica, estructural y textural de adsorbentes, así como la realización de pruebas de adsorción de agua con diferentes condiciones de reacción y en la obtención de sus diferentes curvas de adsorción.

Los experimentos se llevaron a cabo con tres adsorbentes diferentes: zeolita 13X, zeolita 3A y zeolita 4A, se trabajó a tres temperaturas de operación (225, 250 y 300°C) y a tres presiones parciales de agua (0,1; 0,05 y 0,01 bares). Además, en los experimentos realizados con la Zeolita 13X también se tuvo en cuenta el tamaño de partícula (75-150 y 200-315 μm), para la Zeolita 3A y 4A el tamaño de partícula fue 200-315 μm.

También se realizaron diversos experimentos para comprobar la adsorción de metanol en los diferentes adsorbentes utilizados. En estos experimentos se obtuvieron resultados a una única presión parcial de agua de 0,1 bares, y se volvió a utilizar un tamaño de partícula de 200-315 μm para las zeolitas 3A y 4A, aunque para la zeolita 13X solo se trabajó al tamaño de partícula de 75-150 μm.

Los resultados obtenidos sirvieron para demostrar que la zeolita 3A es la que tiene menor capacidad de adsorción de agua y que la de mayor capacidad de adsorción de agua es la zeolita 13X, aunque también adsorbe gran cantidad de metanol, lo que supondría un gran inconveniente.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. PLANTEAMIENTO Y FUNDAMENTO TEÓRICO.....	2
3. PREPARACIÓN DE SÓLIDOS .....	4
3.1. ZEOLITA 13X.....	4
3.2. ZEOLITA 3A.....	5
3.3. ZEOLITA 4A.....	5
3.4. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS .....	5
4. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE AGUA.....	6
4.1. PROCESO LLEVADO A CABO .....	6
4.2. PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE AGUA.....	8
4.2.1. ZEOLITA 13X.....	8
4.2.2. ZEOLITA 3A.....	12
4.2.3. ZEOLITA 4A.....	14
4.2.4. ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE LA ZEOLITA 13X, 3A Y 4A .....	15
5. ESTUDIO ISOTERMA DE LANGMUIR.....	20
6. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE METANOL.....	22
7. OBSERVACIÓN DE RESULTADOS.....	23
8. CONCLUSIÓN.....	24
9. BIBLIOGRAFÍA.....	24
ANEXOS.....	26
ANEXO A .....	26
ANEXO B.....	28
ANEXO C .....	29
ANEXO D.....	39
ANEXO E .....	40
ANEXO F.....	43
ANEXO G.....	45
ANEXO H.....	47
ANEXO I .....	48
ANEXO J.....	49
ANEXO K.....	50

# 1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático es una de las grandes amenazas que hay en la sociedad a día de hoy, cuya causa principal es la emisión de gases contaminantes procedentes de combustibles fósiles.

Por esta razón, es necesario buscar estrategias para reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero y con ello, atenuar las consecuencias climáticas. Para ello, se han propuesto objetivos a largo plazo, como los que se derivan del Acuerdo de París<sup>1</sup>, un tratado internacional que tiene como finalidad principal, limitar el calentamiento global por debajo de 1,5°C. Cada país propone una serie de contribuciones determinadas a nivel nacional (NDC), y en ellas se toman medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

En este proyecto, se va a proponer la utilización del hidrógeno *verde*<sup>2</sup>, que es producido a partir de fuentes renovables, y de CO<sub>2</sub>, proveniente de procesos de captura<sup>3</sup>. De esta manera, se contribuiría a una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, debido a que se considera que la reducción de dióxido de carbono es una de las soluciones climáticas más prometedoras a día de hoy. Para conseguir este objetivo, se están empezando a utilizar diversas tecnologías capaces de capturar el CO<sub>2</sub> proveniente de fábricas e industrias. Así, el CO<sub>2</sub> capturado<sup>4</sup> se puede utilizar directamente en la producción de sustancias que requieran de compuestos carbonosos. Con esta técnica, se pueden obtener multitud de combustibles totalmente sostenibles, como es el caso del presente proyecto, que se va a centrar en la síntesis de metanol con un rendimiento mayor que el de los procesos actuales y, por lo tanto, también en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> para conseguir llegar a la transición de emisiones cero tan deseada, objetivo que se pretende alcanzar antes de 2050<sup>5</sup>.

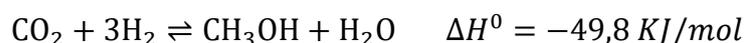
El metanol<sup>6</sup> es considerado el combustible líquido y ecológico más sencillo de obtener y, por lo tanto, el que está más cerca de comercializarse. El proyecto nacional PDC2022-133066-I00 está centrado en la síntesis del metanol donde se utiliza la tecnología *Sorption enhanced reaction (SER)* con reactores de lecho fluidizado. Su uso, como método para transportar el catalizador y el adsorbente entre el reactor principal y el regenerador, fue utilizado por Johnsen<sup>7</sup> como una forma de operar en SER para la producción de hidrógeno mediante reformado de metano con vapor.

Una de las investigaciones más innovadoras a día de hoy, es el proyecto Ecoplanta Molecular Recycling Solution, un proceso desarrollado por Repsol<sup>8</sup>, junto con Enerkem como líder tecnológico, y cuya puesta en funcionamiento se espera en el año 2028. Esta planta se centrará en la utilización de residuos sólidos urbanos para producir metanol, que servirá como materia prima para la posterior síntesis de materiales y biocombustibles avanzados y, a la vez, servirá también para reducir enormemente las emisiones de dióxido de carbono, por lo tanto, es también un proyecto que lucha contra los efectos negativos de los gases de efecto invernadero.

A pesar de todas las investigaciones realizadas, la síntesis de metanol sigue siendo todavía más costosa en comparación con su obtención a partir de combustibles fósiles, y por eso, serán necesarias más búsquedas para potenciar la producción de este combustible a partir de fuentes renovables.

## 2. PLANTEAMIENTO Y FUNDAMENTO TEÓRICO

En este proyecto, se va a trabajar con la siguiente reacción<sup>9</sup>:



Debido a que la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es una reacción exotérmica, si se quieren obtener buenos rendimientos de conversión a metanol, siguiendo el principio de Le Châtelier, será recomendable trabajar a presiones altas, temperaturas no excesivamente elevadas o retirar alguno de los dos productos obtenidos en la reacción (en este caso  $\text{H}_2\text{O}$  ya que el producto principal que se quiere obtener será  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Se ha trabajado con un reactor de lecho fluidizado y en el que se han introducido diferentes adsorbentes capaces de adsorber agua para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos y llegar a rendimientos de conversión de metanol relativamente altos, que es el objetivo principal del estudio realizado.

Las etapas que se han llevado a cabo son:

1. Preparación y selección de diversos adsorbentes que se van a introducir en el reactor de lecho fluidizado.
2. Caracterización de adsorbentes utilizados.
3. Pruebas de adsorción de agua a diferentes condiciones de trabajo (presión, temperatura, tamaño de partícula, peso del adsorbente utilizado, etc.).

4. Pruebas de adsorción de metanol para obtener conclusiones respecto a los adsorbentes que se van a introducir en el reactor y la cantidad de metanol que adsorben.

La planta experimental en la que se ha trabajado se puede distribuir en tres zonas:

- Zona de alimentación: consta de un flujo de gases de N<sub>2</sub> introducido por controladores de flujo másico (Alicat Scientific®) [calibrado en el anexo C] y separado en dos líneas, la línea 1 que va al evaporador y cuya finalidad es arrastrar el agua, y la línea 2 que va directamente al reactor. En esta zona, también hay una bomba HPLC (Simadzhu) [calibrado en el anexo D] por donde circula el caudal de agua necesario que va al evaporador y de este, por líneas calorifugadas para evitar la condensación de agua, al reactor. Por último, se comprueba el volumen de agua consumido con una bureta.
- Zona del proceso de adsorción: formado por un reactor de 1 cm de diámetro interno y 24,5 cm de altura, en él se introduce el correspondiente adsorbente y a su vez, está conectado a un horno para trabajar a las temperaturas deseadas. Además, los caudales de alimentación utilizados se midieron y comprobaron con un burbujímetro.
- Zona de análisis: formado por un lector de humedad (obtenida a partir del programa Testo en un ordenador) con el fin de obtener la información de la humedad relativa en la corriente de salida del reactor cada 30 segundos.

La separación de las diferentes zonas y el conjunto de la planta experimental se puede observar en el siguiente esquema (Figura 1).

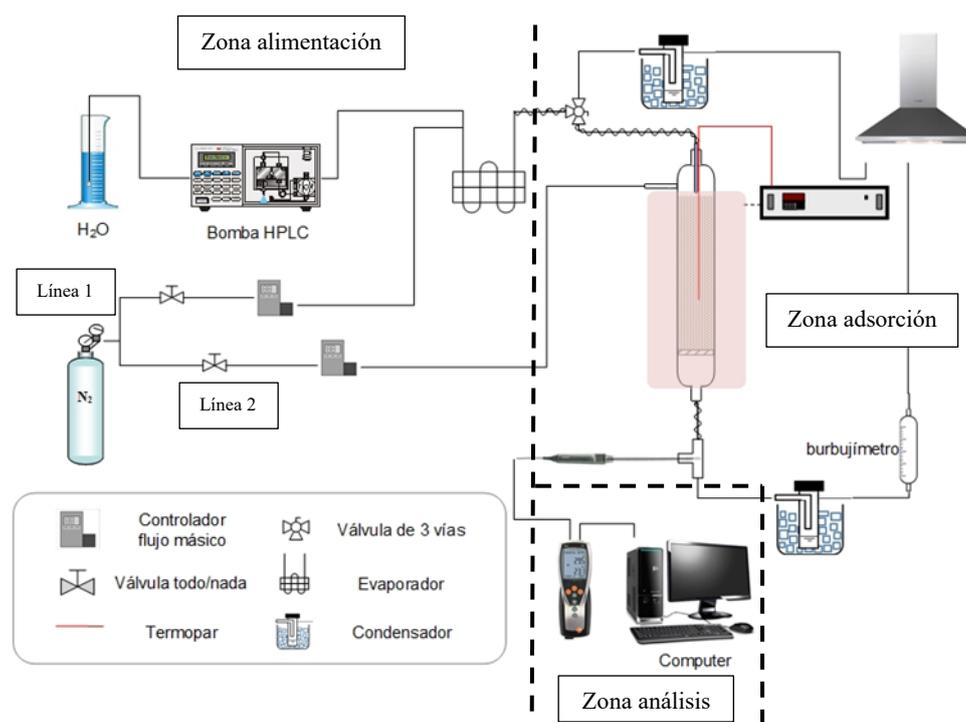


Figura 1. Esquema de la planta experimental

### 3. PREPARACIÓN DE SÓLIDOS

#### 3.1. ZEOLITA 13X

El primer adsorbente seleccionado para este proyecto es la zeolita Siolite® 13X, cuyo tamaño de partícula deseado se obtiene al aglomerar el adsorbente con sílice por impregnación por humedad incipiente. Se ha utilizado como agente aglomerante Ludox® al 40% suspendido en agua, debido a que es con el que mejores rendimientos se obtuvieron. Posteriormente, es necesaria la realización de un secado a 50°C y una posterior calcinación a 500°C durante 3 horas (2°C/min) para obtener el sólido deseado.

Para comenzar, se prepararon sólidos con un tamaño de partícula de 200-315 µm y posteriormente, se cambió a un tamaño de partícula de 75-150 µm, ambos obtenidos por:

- Molienda
- Tamizado: en este proyecto, se realizó un tamizado manual, que consiste en un movimiento de vaivén del tamiz y un tamizado mecánico, utilizado para aquellas partículas más difíciles de separar manualmente.
- Eliminación de finos.

### 3.2. ZEOLITA 3A

Una vez realizados todos los experimentos con el adsorbente anterior, se cambió de adsorbente a la zeolita Meryt®3A con tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$ , obtenido de nuevo mediante molienda, tamizado y eliminación de finos a partir de un tamaño de partícula de unos 2-3 mm.

### 3.3. ZEOLITA 4A

El último adsorbente seleccionado para este proyecto es la zeolita Thermo Scientific®4A con tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$  también fue obtenido mediante molienda, tamizado y eliminación de finos a partir de un tamaño de partícula de unos 2-3 mm.

### 3.4. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

En la siguiente tabla se muestra los parámetros característicos de cada adsorbente utilizado.

*Tabla 1. Parámetros de los adsorbentes seleccionados*

ADSORBENTE	ÁREA SUPERFICIAL ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	DENSIDAD ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	RELACIÓN Si/Al
ZEOLITA 13X	598,7	0,52	2,21
ZEOLITA 3A	36,3	0,75	1,34
ZEOLITA 4A	608,6	0,60	1,45

Se observa una mayor densidad y menor área superficial para la Zeolita 3A, con respecto a la zeolita 13X y 4A cuyas densidades son menores y las áreas superficiales mayores, y en ambos casos, similares entre ellas. En cuanto a la relación Si/Al, las zeolitas 3A y 4A tienen una relación similar a la descrita en bibliografía<sup>10</sup> y en cambio, la zeolita 13X, como era de esperar, tiene una relación Si/Al diferente debido a que al estar aglomerada por humedad incipiente con un agente aglomerante (Ludox®) cuya concentración de Si es alta, provoca que la relación Si/Al también sea mayor.

Las técnicas que se emplearon para la caracterización de sólidos fueron: adsorción por nitrógeno (BET), que se basa en comprobar la capacidad de adsorción del sólido de adsorber un gas ( $\text{N}_2$ ) y fluorescencia de rayos X (XRF), basada en la detección de rayos X liberados por el sólido. Con estas técnicas se obtuvieron resultados sobre el área superficial y la composición química de cada sólido, respectivamente.

## 4. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE AGUA

Para el estudio de adsorción, se realizaron diversos experimentos con los tres adsorbentes mencionados anteriormente y cuyas características se indican a continuación (Tabla 2).

Tabla 2. Características de los adsorbentes seleccionados

ADSORBENTE	TAMAÑO ( $\mu\text{m}$ )	PESO (g)
ZEOLITA 13X	200-315	12,00
	75-150	11,00
ZEOLITA 3A	200-315	12,45
ZEOLITA 4A	200-315	13,00

Se plantearon una serie de condiciones para realizar las investigaciones de adsorción. Para comenzar, se trabajó a tres temperaturas diferentes (225°C, 250°C y 300°C) y a tres presiones parciales de agua diferentes (0,1; 0,05 y 0,01 bar). Una vez seleccionadas estas condiciones, en los experimentos sucesivos se ha tenido en cuenta posibles cambios en el día a día de trabajo de laboratorio en variables, como presión y temperatura que influyen en el caudal real que se alimenta al reactor.

### 4.1. PROCESO LLEVADO A CABO

El proceso necesario para la realización de las pruebas de adsorción de agua consta de 4 partes:

- Desorción o etapa previa: parte inicial del proceso que consiste en un aumento de la temperatura del horno hasta 400°C por si el adsorbente utilizado ha adsorbido cierta cantidad de agua anteriormente, lo que supondría un inconveniente y un error añadido en el resto del proceso.

En esta etapa el caudal de  $N_2$  es:

$$Q_{N_2/L_2} = 90 \text{ mL/min}$$

$Q_{N_2/L_2}$  (caudal de  $N_2$  que circula por la línea 2 y va directamente al reactor).

Finalmente, se reduce la temperatura hasta la que se vaya a utilizar en el experimento, es decir, 225, 250 o 300°C.

- Adsorción: es la etapa principal del proceso. Se basa en añadir un caudal constante de vapor de agua y esperar el tiempo necesario hasta que la zeolita presente en el

reactor sea capaz de saturarse al adsorber agua. Esto dependerá de la presión parcial de agua utilizada.

En cuanto al caudal de gases que va a ser necesario alimentar se indica de manera detallada en la siguiente tabla (Tabla 3).

Tabla 3. Caudal de gases en condiciones de adsorción

$p_{H_2O}$	$Q_{H_2O}$ bomba HPLC	$Q_{N_2/L_1}$	$Q_{N_2/L_2}$
0,1	0,008	50	40
0,05	0,004	50	45
0,01	0,003	50	300

- **Desorción:** en esta etapa se corta la alimentación de vapor de agua, se mantiene la temperatura constante, igual que en la etapa anterior, y se espera el tiempo necesario para que la zeolita consiga expulsar el agua adsorbida previamente. En cuanto al caudal de gases necesario será:

$$Q_{N_2/L_2}(\text{desorción}) = [Q_{N_2/L_1} + Q_{N_2/L_2}] (\text{adsorción})$$

- **Etapa final:** es la parte del proceso necesaria para evitar que quede agua adsorbida en el adsorbente utilizado. Para ello se realiza un aumento de la temperatura del horno hasta 400°C y de nuevo se espera el tiempo necesario para que expulse el agua sobrante.

A modo de ejemplo, se va a presentar el procedimiento a continuación (Figura 2) separado en las distintas partes o etapas que tienen lugar a lo largo del proceso experimental.

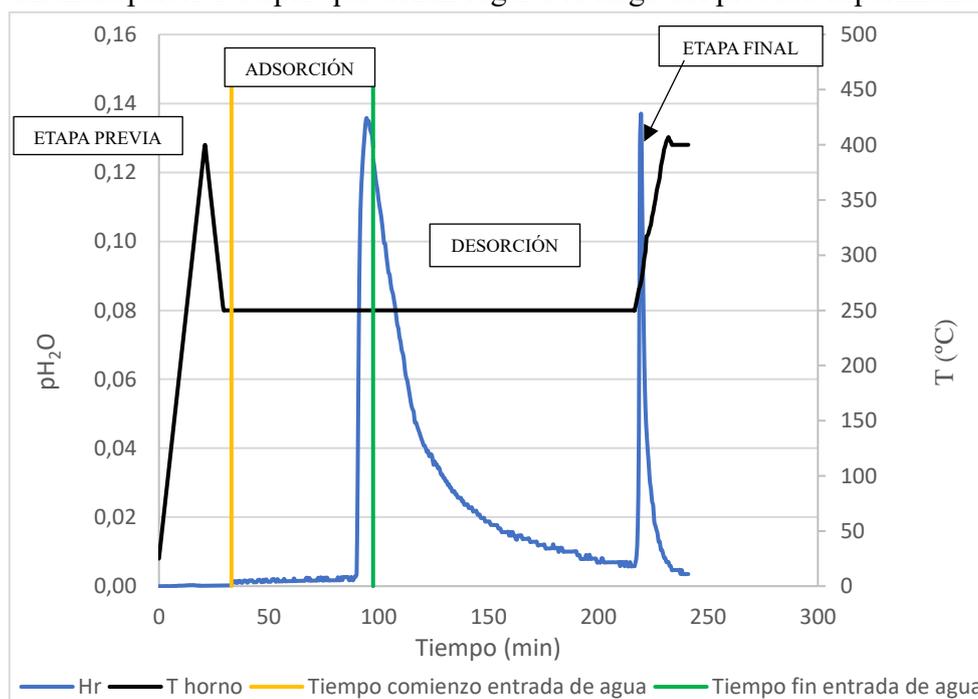


Figura 2. Ejemplo del procedimiento llevado a cabo para la zeolita 4A a 250°C y  $p_{H_2O}=0,1$  bar

## 4.2. PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE AGUA

Para entender y visualizar mejor el funcionamiento del proceso de adsorción, se van a comparar los tres adsorbentes utilizados (zeolita 13X, zeolita 3A y zeolita 4A) a las diferentes condiciones seleccionadas.

### 4.2.1. ZEOLITA 13X

Inicialmente, se introdujo el adsorbente 13X en el reactor y como ya se ha comentado anteriormente, se realizó la preparación a dos tamaños de partícula distintos (75-150  $\mu\text{m}$  y 200-315  $\mu\text{m}$ ).

Se trabajó a las diferentes condiciones comentadas (temperaturas: 225, 250 y 300°C y presión parcial de agua: 0,1; 0,05 y 0,01 bares), y se realizó la comparación en la etapa de adsorción de ambos tamaños de partícula a todas las condiciones.

Se muestra en la Figura 3 un ejemplo a la presión parcial de 0,1 bares y a 225°C, que sirve para poder comentar qué sucede en esta etapa [resto de comparaciones en anexo E].

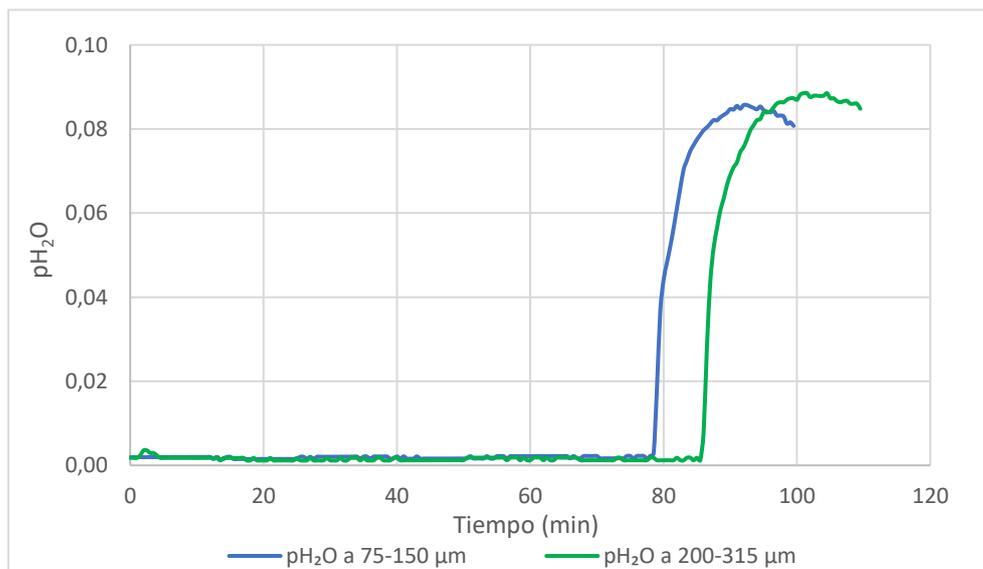


Figura 3. Zeolita 13X a diferente tamaño de partícula a 225°C y  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,1$

Se observa que:

- No se alcanza la presión parcial seleccionada inicialmente (0,1 bares) que puede ser debido a la dificultad para controlar el proceso de evaporación del agua y evitar su condensación hasta que accede al reactor.
- La zeolita 13X con tamaño de partícula 75-150  $\mu\text{m}$  tarda menos tiempo en llegar a saturación que la zeolita 13X con tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$ . De cualquier

modo, el intervalo de tiempo es de tan solo 5-10 minutos entre los dos tamaños de partícula.

Una vez realizados todos los estudios necesarios para comprobar la diferencia de tamaño de partícula del adsorbente, también se pueden realizar diversas comparaciones con la temperatura y la presión parcial de agua utilizadas.

Inicialmente, se va a comprobar con la ayuda de ejemplos la tendencia de las diferentes temperaturas con una presión parcial de agua fija, se va a comenzar con una observación cuidadosa de los resultados obtenidos a un tamaño de partícula de 75-150  $\mu\text{m}$  y a la presión parcial  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,05$  bares (Figura 4) [resto de comparaciones en anexo F].

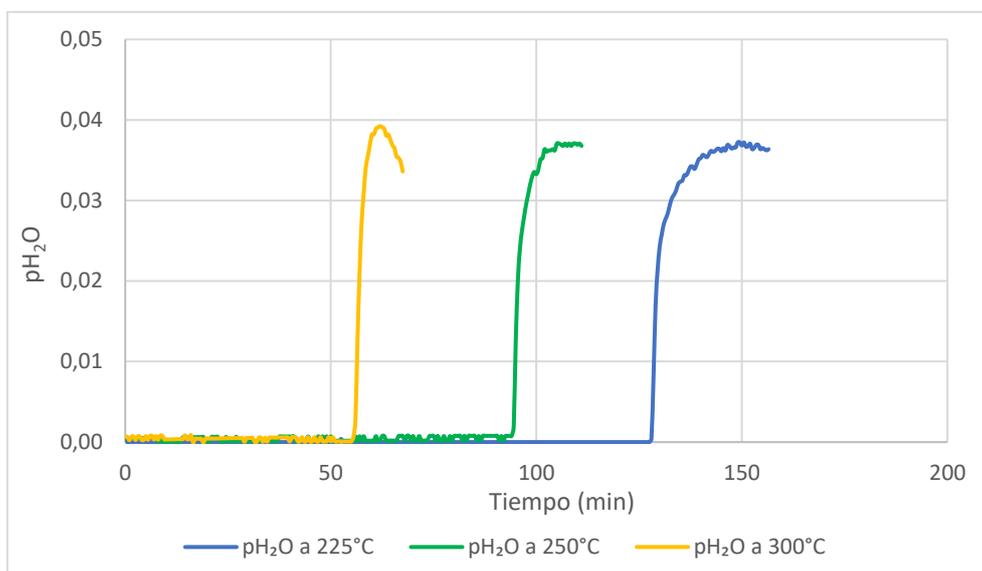


Figura 4. Comparación de temperaturas a  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,05$  y con tamaño de partícula 75-150  $\mu\text{m}$

De acuerdo con el modelo expuesto se pueden observar diversas tendencias:

- Cuanto mayor es la temperatura utilizada, más rápido se satura (el inicio de saturación a 225°C es a los 128 minutos de dar comienzo la etapa de adsorción, a 250°C tiene lugar transcurridos 94 minutos del inicio y a 300°C, en un tiempo de 55 minutos ya se inicia la subida).
- Además, en los tres casos, se llega a una presión de agua similar (0,04 bares aproximadamente) aunque no se obtiene la presión parcial de agua teórica (0,05 bares).
- Y como dato curioso, se podría destacar la pequeña bajada que se observa al terminar la adsorción a 300°C, hecho que puede deberse a fluctuaciones en el caudal de agua alimentado.

Ahora se muestra el estudio del adsorbente con tamaño de partícula de 200-315  $\mu\text{m}$  siguiendo la misma técnica que la utilizada con el tamaño anterior, aunque se va a seleccionar una presión parcial de agua  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,01$  bar (Figura 5).

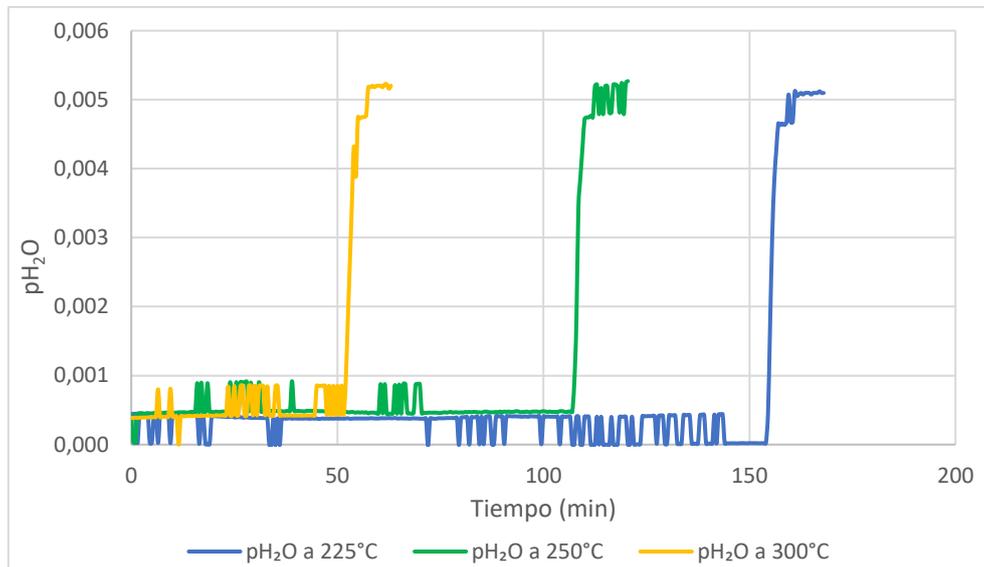


Figura 5. Comparación de temperaturas a  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,01$  y con tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$

La tendencia es la misma que la observada en el modelo anterior, pero aparecen nuevas evidencias a tener en cuenta que también se van a comentar:

- De nuevo, cuanto mayor sea la temperatura, más rápido se satura el adsorbente.
- Tampoco se alcanza la presión parcial teórica de agua (0,01 bares), aunque en los tres procesos llega a la misma presión: 0,005 bares.
- Se observan perturbaciones en esta etapa con el transcurso del tiempo ya que, al disminuir considerablemente la presión parcial de agua, el error experimental aumenta notablemente.

Por último, se va a presentar los resultados de la variación de presión parcial de agua a una temperatura fija, de nuevo a los dos tamaños de partícula seleccionados.

Y para comenzar, se va a realizar una observación a tamaño de partícula de 75-150  $\mu\text{m}$  y una temperatura fija de 250°C (Figura 6) [resto de comparaciones en anexo G].

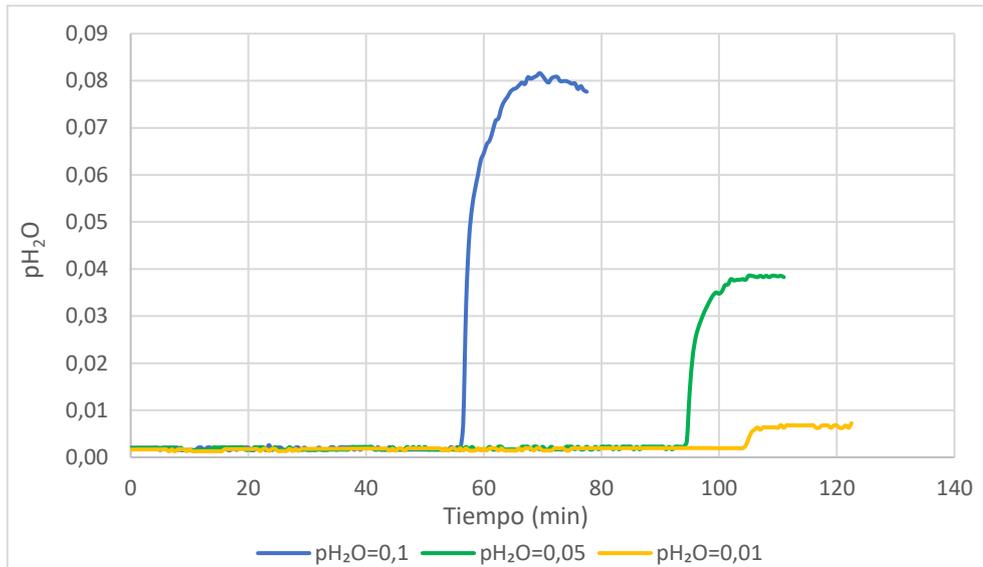


Figura 6. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=250^{\circ}\text{C}$  y con tamaño de partícula  $75\text{-}150\ \mu\text{m}$

Como observación principal en este modelo, se puede decir que cuanto mayor es la presión parcial de agua, menos tiempo transcurre hasta que la zeolita empieza a saturarse.

En cuanto a los resultados obtenidos para la zeolita 13X a tamaño de partícula  $200\text{-}315\ \mu\text{m}$ , se muestra como ejemplo el siguiente resultado trabajando a una temperatura de  $225^{\circ}\text{C}$  (Figura 7).

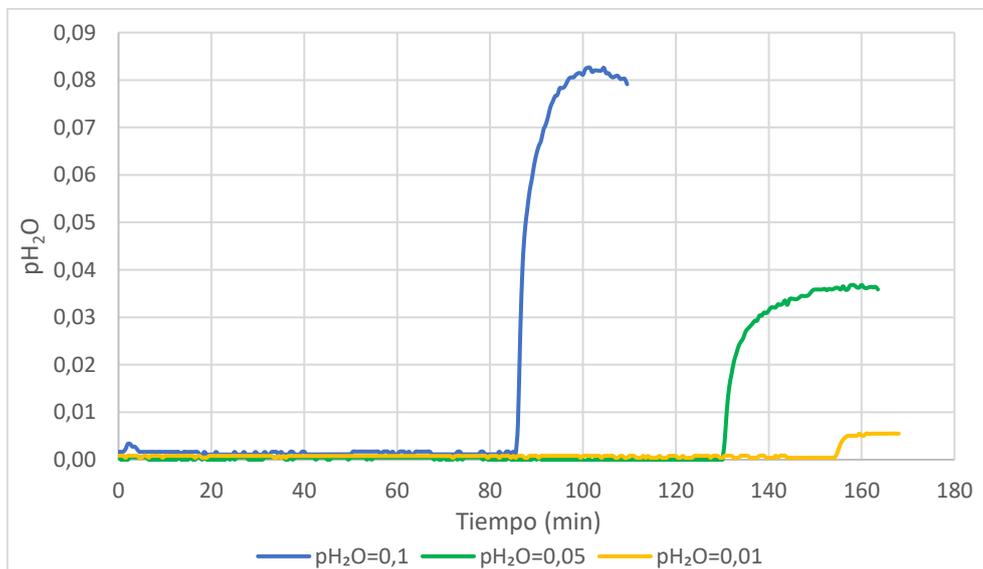


Figura 7. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=225^{\circ}\text{C}$  y con tamaño de partícula  $200\text{-}315\ \mu\text{m}$

Se observa que sigue la misma tendencia que la planteada en el caso anterior, si bien para diferentes condiciones de temperatura y un mayor tamaño de partícula.

#### 4.2.2. ZEOLITA 3A

Con la zeolita 3A, se ha seguido la misma técnica utilizada para la zeolita 13X. Únicamente, se ha trabajado con un tamaño de partícula de 200-315  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, no se podrán observar las diferencias por cambios en el tamaño de partícula, pero sí que se podrán evaluar los resultados obtenidos a las diferentes condiciones de temperatura y presión de agua, como se ha indicado con el adsorbente anterior.

Para comenzar, se va a comprobar con la ayuda de un ejemplo la tendencia de las diferentes temperaturas con una presión parcial de agua fija. Se va a comenzar con una observación cuidadosa de los resultados a una  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,01$  bares (Figura 8) [resto de comparaciones en anexo H].

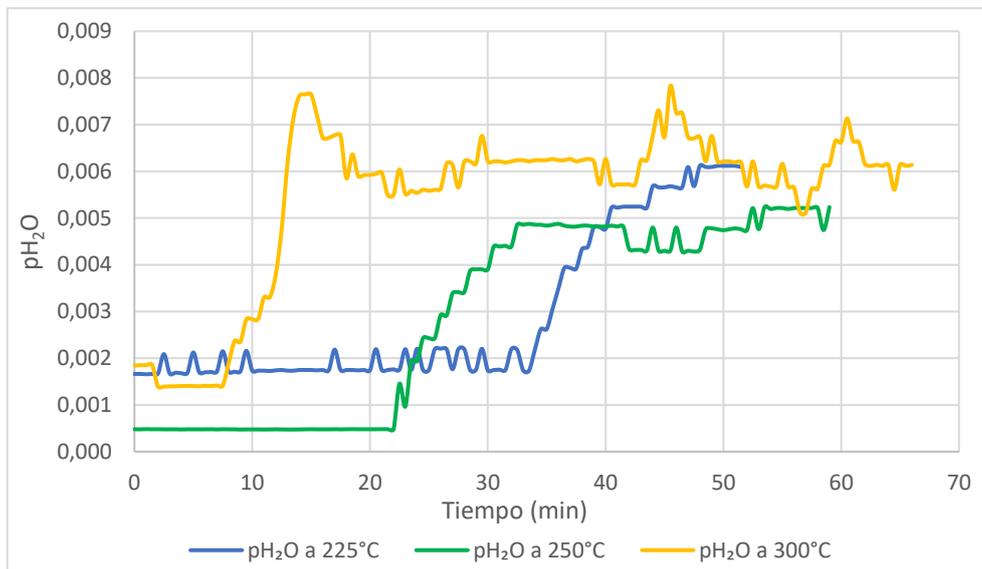


Figura 8. Comparación de temperaturas a  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,01$  bares

Se observa la misma tendencia que se ha ido comprobando a lo largo de los experimentos anteriores donde:

- Cuanto mayor es la temperatura, más rápido llega a saturación porque la interacción del adsorbente con las moléculas de agua cada vez es menor (en cantidad por unidad de peso de adsorbente) con el aumento de temperatura.
- Existen perturbaciones notables en el medidor de humedad que provocan también cambios marcados en la presión de agua respecto al tiempo, cuanto menor es la presión a la que se trabaja. En cualquier caso, a la presión parcial de trabajo el error es mayor que a otras presiones parciales superiores.
- En ninguno de los experimentos se alcanza la presión parcial de agua seleccionada ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,01$  bar), pero el realizado a 300°C, es el que más se acerca a esta presión.

- Las curvas de adsorción obtenidas no son tan pronunciadas como las curvas obtenidas de la zeolita 13X.

Finalmente, se va a trabajar en los cambios por variación de presión parcial de agua a una temperatura fija, en este caso 300°C (Figura 9) [resto de comparaciones en anexo I].

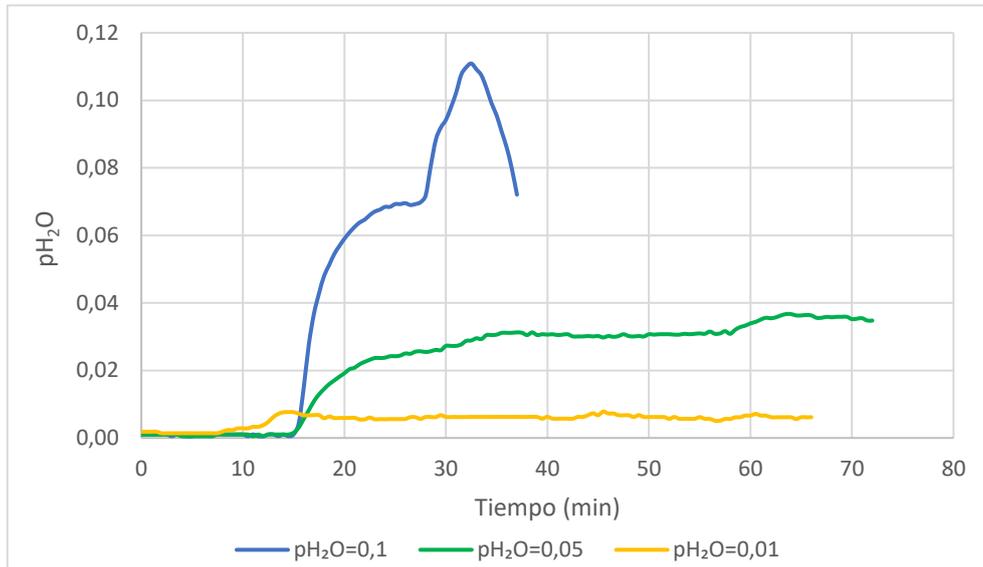


Figura 9. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=300^{\circ}\text{C}$

Se ha seleccionado este modelo porque es con el que más conclusiones se obtienen ya que:

- La temperatura del horno es tan alta que provoca que la zeolita se sature a las tres presiones de agua casi al comienzo de la etapa de adsorción (transcurridos los 10-15 primeros minutos).
- Se observa una curva de adsorción con dos etapas en un mismo experimento para las tres presiones, pero especialmente notable para la presión de agua de 0,1 bares, que curiosamente alcanza la presión parcial de agua inicial seleccionada al realizar la segunda etapa de la curva de adsorción. Para los experimentos realizados a  $\text{pH}_2\text{O}$  0,05 y 0,01 bares, ni con la segunda etapa de la curva de adsorción que aparece, se alcanza la presión de agua inicial.
- El comportamiento experimental, según la tendencia vista con anterioridad, debería ser que cuanto mayor sea la presión parcial de agua utilizada, más rápido se produce la saturación. Pero al fijarse en este modelo, se observa una clara diferencia ya que prácticamente se saturan a la vez e incluso el de menor presión de agua es el primero en saturarse, pero tampoco tiene porque ser un indicativo claro ya que el tiempo transcurrido es tan corto que no da tiempo a sacar las conclusiones necesarias.

### 4.2.3. ZEOLITA 4A

Por último y siguiendo la misma técnica utilizada hasta ahora, se va a trabajar con la zeolita 4A con un tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$  para las diferentes condiciones seleccionadas: temperatura y presión parcial de agua.

Para comenzar, se estudia, con la ayuda de un modelo, la tendencia de las diferentes temperaturas con una presión parcial de agua fija. Los resultados obtenidos a una  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,05$  bares se muestran a continuación (Figura 10) [resto de comparaciones en anexo J].

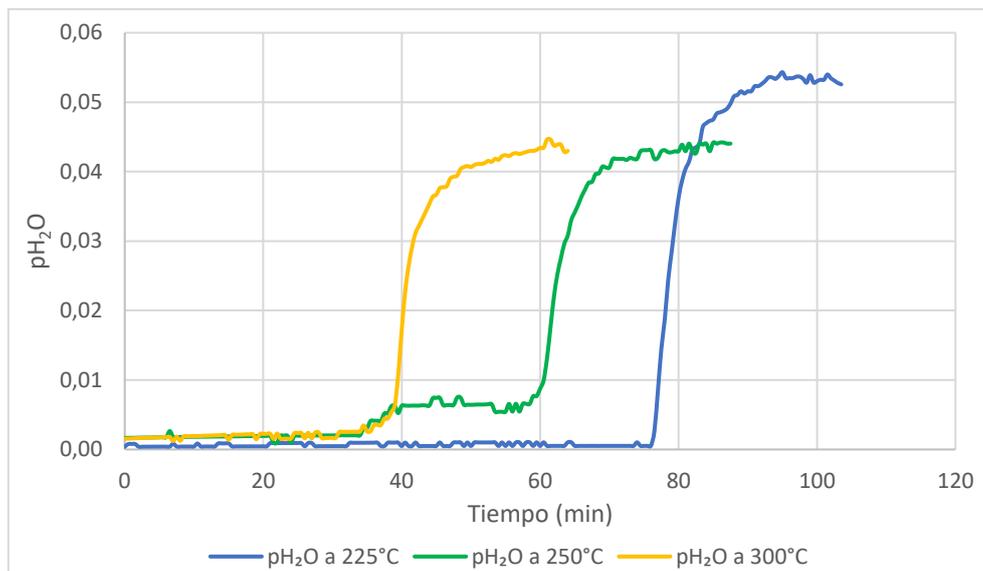


Figura 10. Comparación de temperaturas a  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,05$  bares

Se observan resultados muy similares a los obtenidos utilizando los otros dos adsorbentes (zeolita 13X y zeolita 3A), ya que de nuevo el inicio de la curva de adsorción se inicia en menor tiempo, cuanto mayor es la temperatura del horno. Aunque, con esta zeolita, se alcanza aproximadamente la presión parcial de agua indicada inicialmente ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,05$  bares) para las tres temperaturas utilizadas.

También, se puede realizar una observación cuidadosa de la zeolita 4A a las tres presiones de agua con las que se ha trabajado, para una temperatura fija de 250°C (Figura 11) [resto de comparaciones en anexo K].

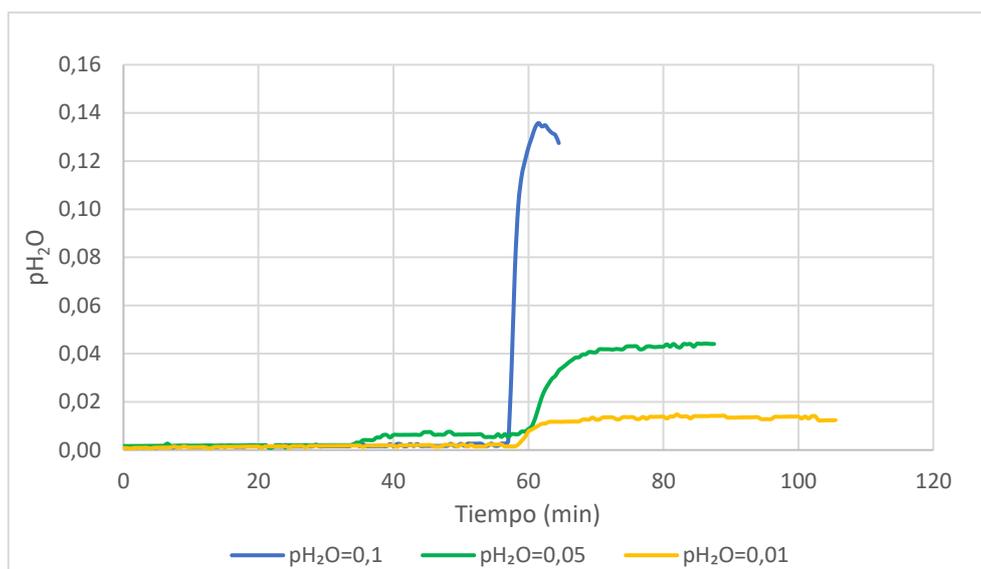


Figura 11. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=250^{\circ}\text{C}$

A las tres presiones de agua, la zeolita se satura aproximadamente al mismo tiempo, tendencia muy similar a lo sucedido al utilizar la zeolita 3A.

A la  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,1$  bares, una vez alcanzado el máximo de la presión de la curva de adsorción, tiende a bajar hasta estabilizarse a la presión parcial de agua seleccionada, dato que puede deberse a una posible condensación del agua introducida.

#### 4.2.4. ESTUDIO Y COMPARACIÓN DE LA ZEOLITA 13X, 3A Y 4A

Finalmente, se ha realizado un estudio más detallado de los tres adsorbentes utilizados y así poder comparar entre ellos y elegir el más adecuado para el proceso de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para la síntesis de metanol. Inicialmente se comparan los adsorbentes a  $225^{\circ}\text{C}$  y a las diferentes presiones (0,1; 0,05 y 0,01 bar) utilizando un tiempo total de 200 minutos.

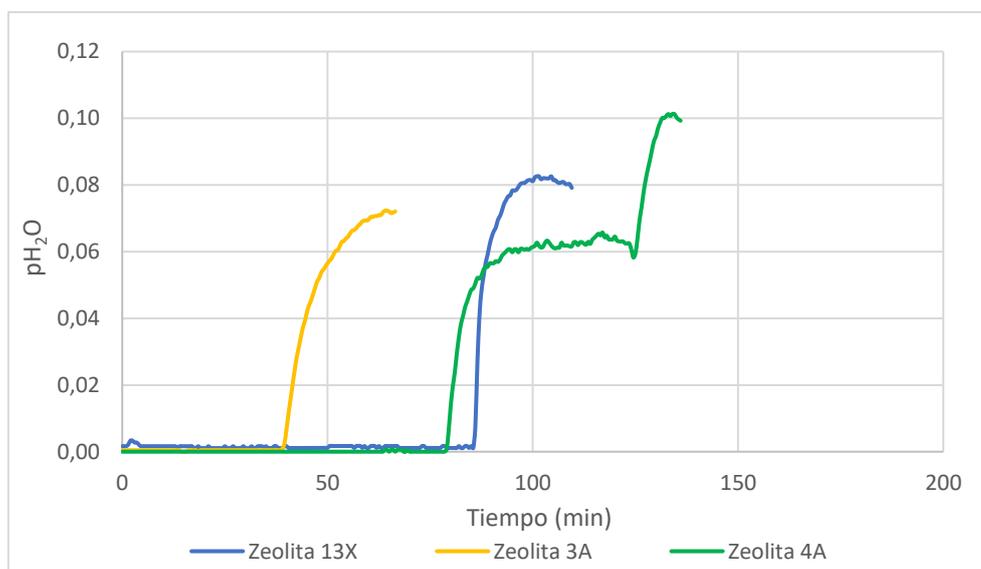


Figura 12. Comparación de adsorbentes a  $225^{\circ}\text{C}$  y  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,1$

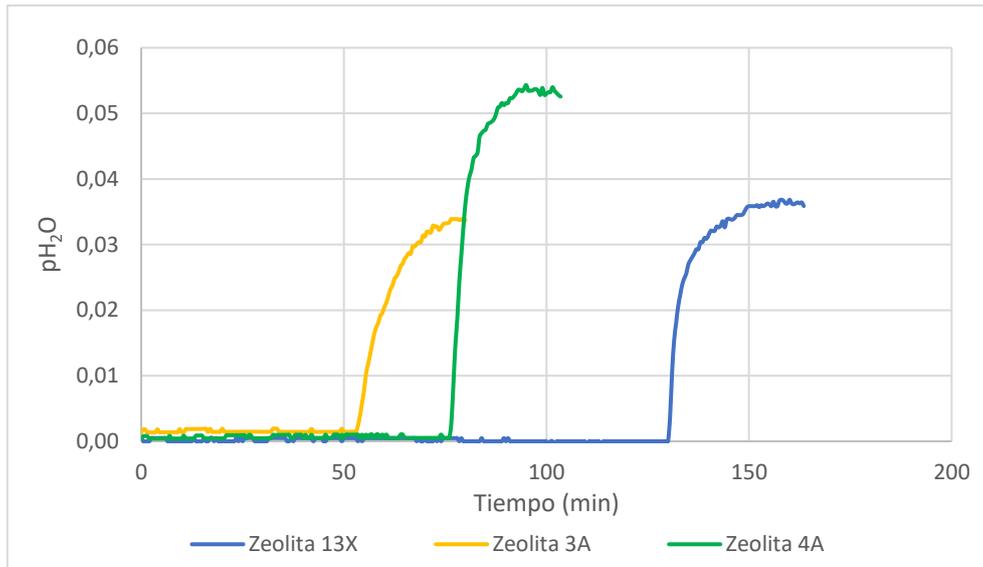


Figura 13. Comparación de adsorbentes a 225°C y  $p_{H_2O}=0,05$

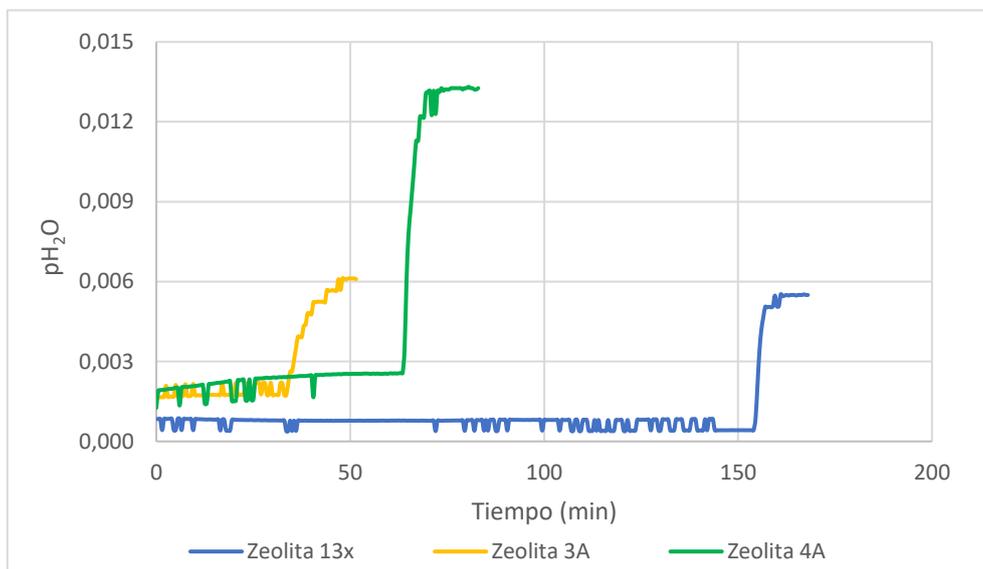


Figura 14. Comparación de adsorbentes a 225°C y  $p_{H_2O}=0,01$

Se pueden observar diferencias muy evidentes entre las tres zeolitas. En los tres casos presentados, es la zeolita 3A la primera en saturarse y con una curva de adsorción menos marcada y pronunciada en comparación con las otras dos. Además, en ninguna de las tres condiciones dadas, se alcanza la presión de agua seleccionada.

En cuanto a la zeolita 4A es la segunda en saturarse a 225°C y a las tres presiones de agua utilizadas, además alcanza los valores de presión de agua establecidos.

Por último, la zeolita 13X es la última en saturarse, pero en ninguna de las tres condiciones dadas, llega a obtener la presión de cada experimento.

El siguiente paso es la realización de la adsorción a una temperatura de 250°C y de nuevo, a las tres presiones de agua. En este caso, el tiempo de adsorción medido es de 140 minutos. Los resultados obtenidos tras la realización de los diferentes experimentos se muestran en las Figuras 15 a 17.

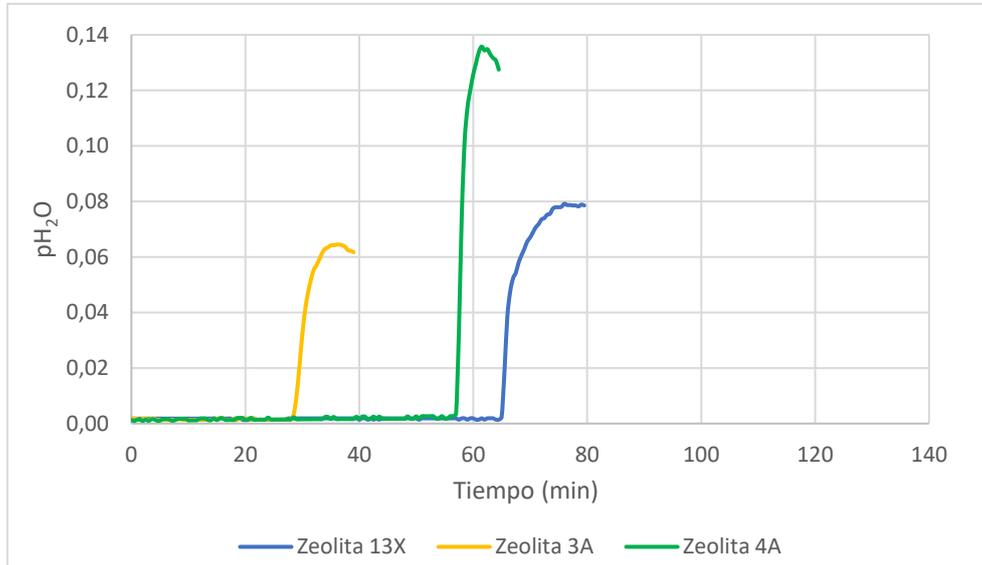


Figura 15. Comparación de adsorbentes a 250°C y  $p_{H_2O}=0,1$

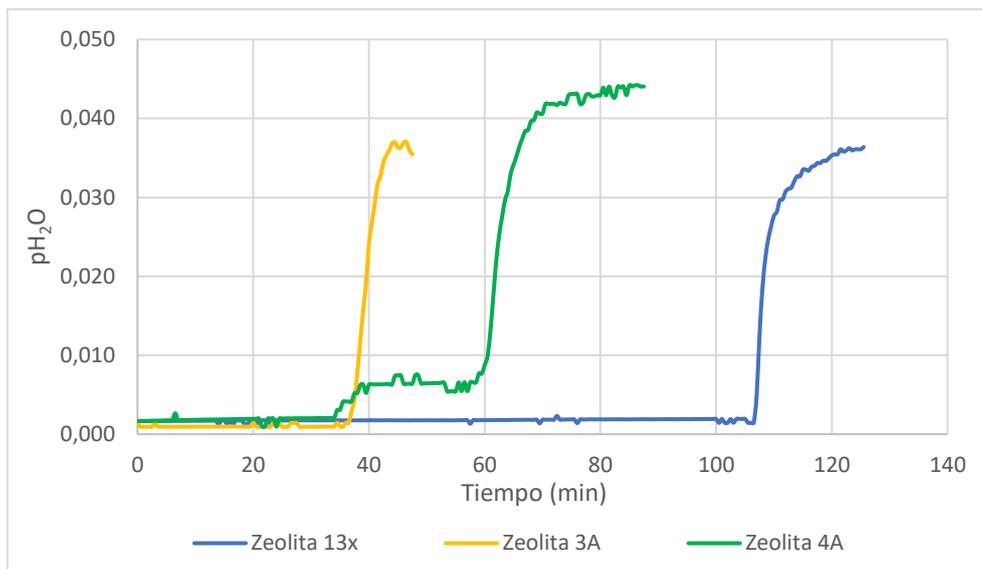


Figura 16. Comparación de adsorbentes a 250°C y  $p_{H_2O}=0,05$

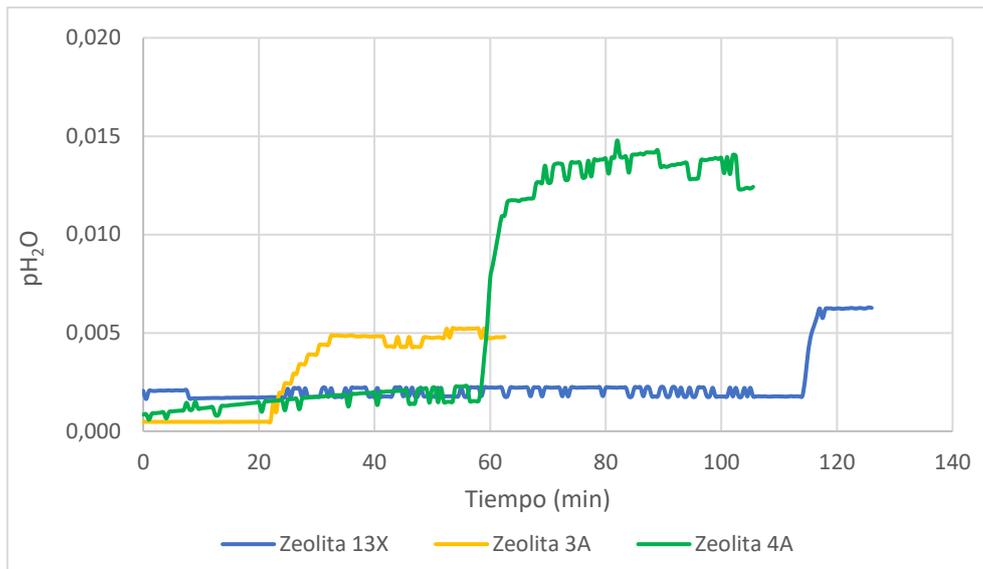


Figura 17. Comparación de adsorbentes a 250°C y  $p_{H_2O}=0,01$

Al realizar las comparaciones pertinentes se pueden observar valores muy similares a los obtenidos a 225°C, ya que de nuevo es la zeolita 3A la primera en saturarse y, por lo tanto, la que menor capacidad de adsorción de agua tiene. En cuanto a la zeolita 4A se puede volver a determinar que es la segunda en saturarse respecto a la zeolita 3A y a la zeolita 13X, pero las curvas de adsorción obtenidas son las esperadas. Finalmente, la zeolita 13X es la que más tarda en saturarse, pero no llega a alcanzar la presión establecida.

Finalmente, se presentan los resultados pertenecientes a los experimentos realizados a 300°C y a las tres presiones comentadas anteriormente, teniendo en cuenta un tiempo de 90 minutos.

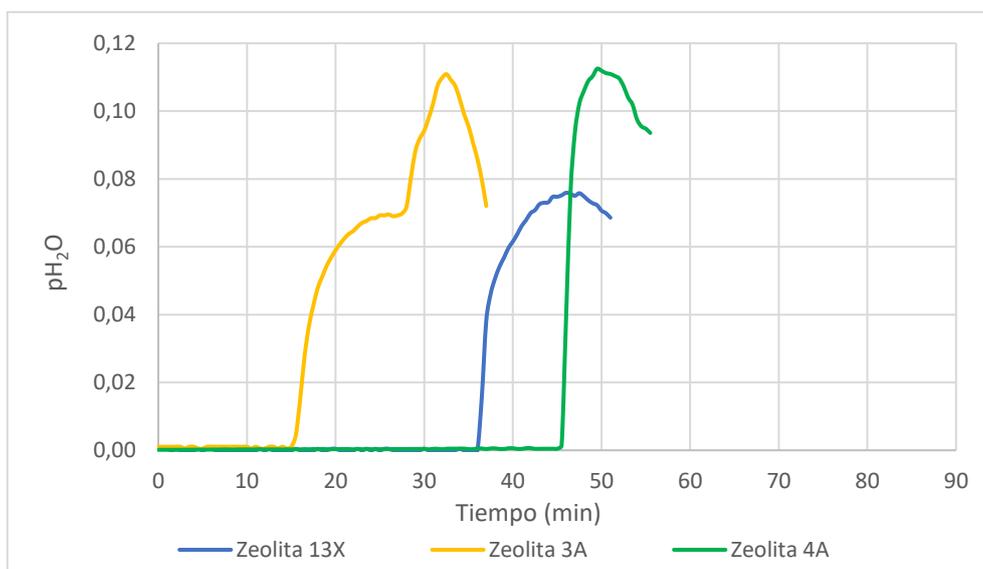


Figura 18. Comparación de adsorbentes a 300°C y  $p_{H_2O}=0,1$

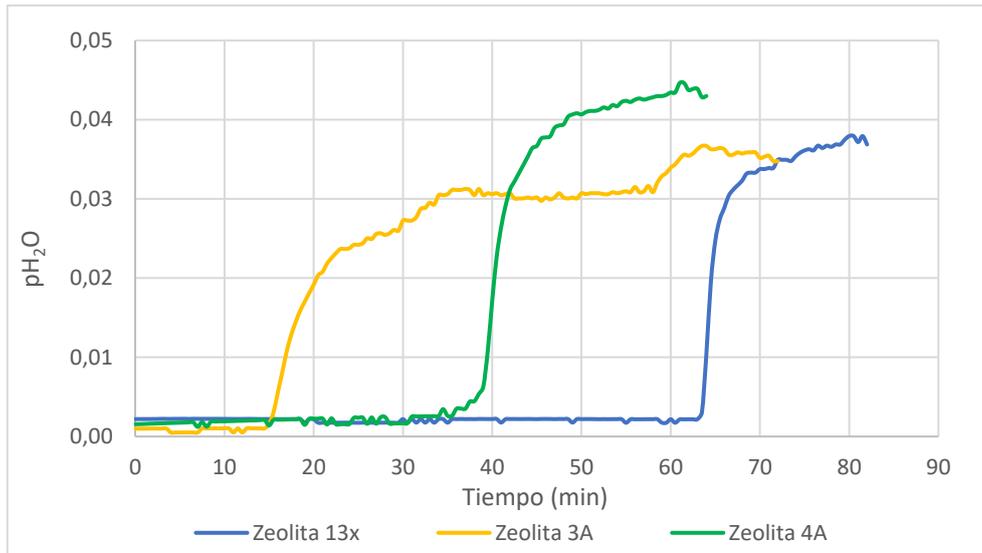


Figura 19. Comparación de adsorbentes a 300°C y  $p_{H_2O}=0,05$

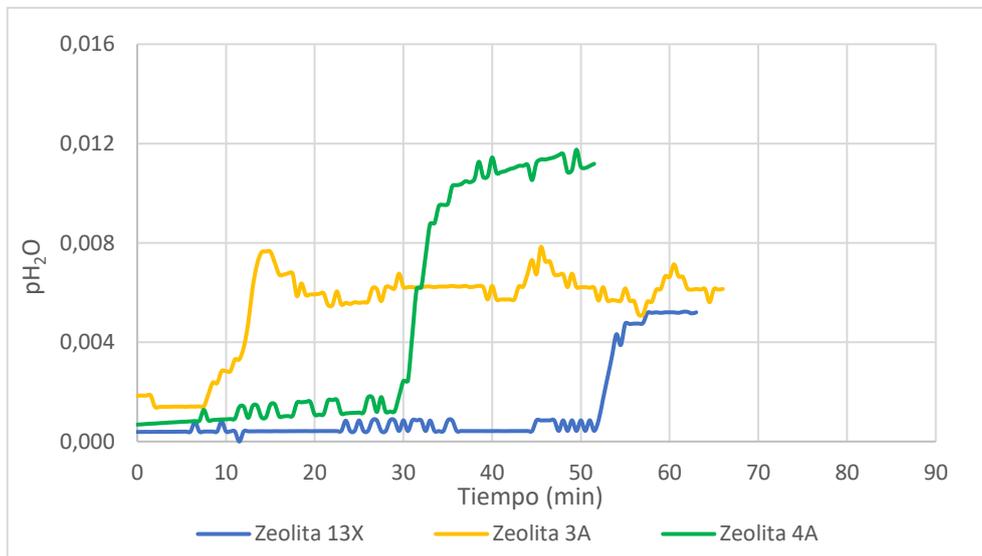


Figura 20. Comparación de adsorbentes a 300°C y  $p_{H_2O}=0,01$

De nuevo, las tendencias vuelven a ser similares, de hecho, se puede observar que la zeolita 3A apenas alcanzados los 10 minutos ya se ha saturado en los tres casos. Exceptuando el experimento realizado a una presión de agua del 10%, la zeolita 4A es la segunda en saturarse.

Hay que tener en cuenta que cuanto menor es la presión de agua utilizada, más error y más complicado es trabajar con ella, ya que los valores empleados para ello son muy pequeños.

Un hecho curioso que ha sucedido en diversos experimentos y que ya se ha comentado anteriormente, es la observación de una curva de adsorción con dos etapas en el mismo experimento, que en algunos casos sirve para alcanzar la presión de agua establecida inicialmente, pero que no es un resultado clave y fiable al 100% ya que solo ha sucedido

en algunos. Puede deberse a posibles fluctuaciones en la bomba HPLC al alimentar el caudal de agua o por diferencias en el gradiente de temperatura ya que la altura del reactor (24,5 cm) es lo suficientemente alta para que haya posibles diferencias de temperatura.

## 5. ESTUDIO ISOTERMA DE LANGMUIR

Para este estudio se va a usar la ecuación de Langmuir para procesos de adsorción de sólidos:

$$\frac{\text{masa}_{\text{adsorbente}}}{\text{masa}_{\text{agua adsorbida}}} = \frac{1}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a} + \frac{K_b}{K_a}$$

Este ajuste va a servir para obtener las diferentes isothermas de adsorción y compararlas con el valor de referencia obtenido en bibliografía<sup>11</sup>. Para comenzar, se van a comparar los resultados de las zeolitas 13X y 4A a 250°C y a las tres presiones parciales de agua (0,1; 0,05 y 0,01 bares), los resultados obtenidos son los siguientes:

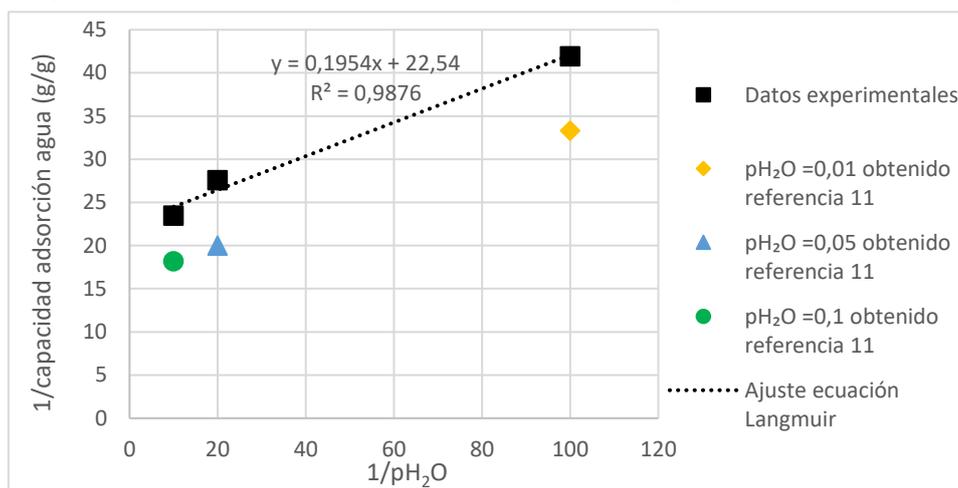


Figura 21. Comparación de la zeolita 13X a tamaño de partícula 200-315 μm con los valores de bibliografía

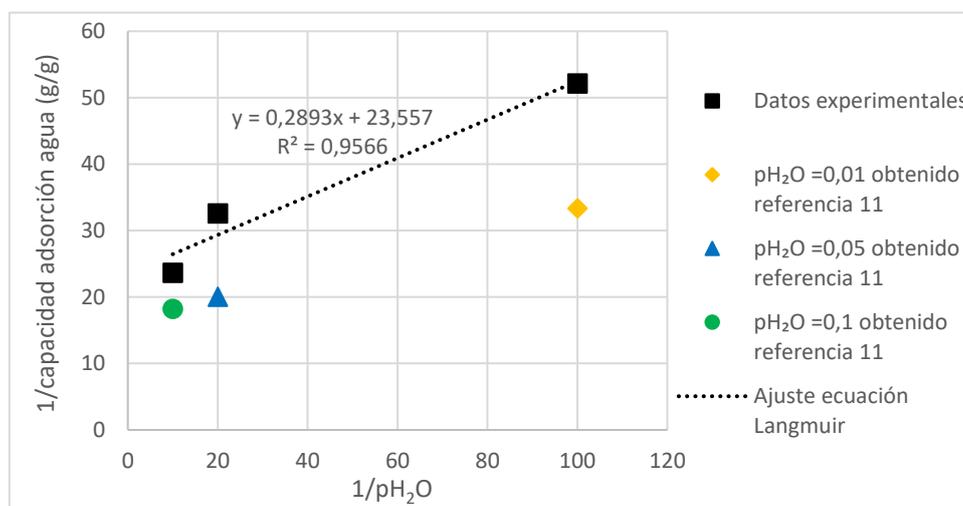


Figura 22. Comparación de la zeolita 13X a tamaño de partícula 75-150 μm con los valores de bibliografía

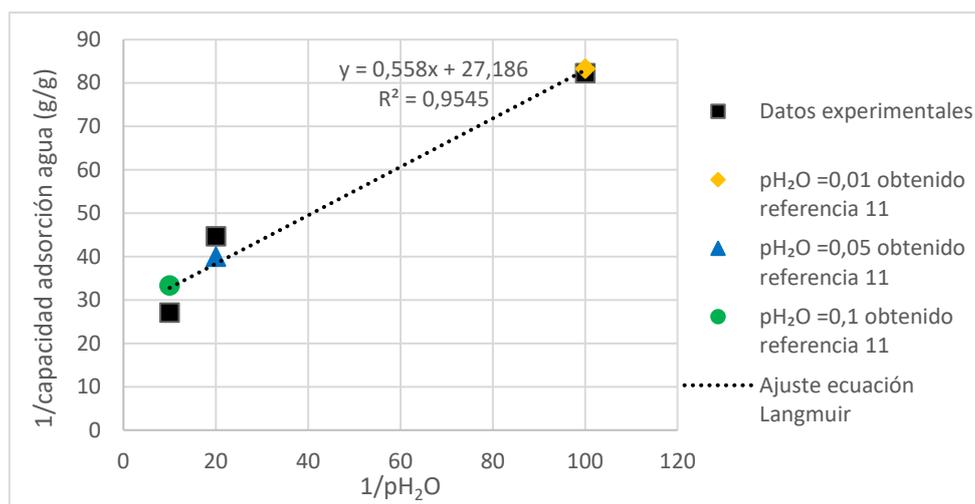


Figura 23. Comparación de la zeolita 4A a tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$  con los valores de bibliografía

A pesar del diferente tamaño de partícula y peso del adsorbente utilizado respecto al obtenido en bibliografía<sup>11</sup>, se observan resultados experimentales muy similares para la zeolita 4A. En cuanto a la zeolita 13X los valores obtenidos son bastante parecidos, cuanto mayor es la presión parcial de agua utilizada, pero varían especialmente cuando el tamaño de la zeolita 13X utilizado es 75-150  $\mu\text{m}$ .

Se han calculado las constantes de la isoterma de Langmuir para comparar la capacidad de adsorción entre las diferentes zeolitas. Estos valores únicamente sirven para seleccionar el mejor comportamiento y en cualquier caso deben considerarse orientativos y debería completarse el estudio en el futuro tomando más valores experimentales a diferentes presiones parciales de agua. Se comprueba que la capacidad de adsorción mayor, dados los valores de las constantes, es la de la zeolita 13X.

Tabla 4. Constantes obtenidas en la isoterma de Langmuir para diferentes adsorbentes utilizados

ADSORBENTE	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	Ka $((p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bar}))^{-1})$	Kb $((p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bar}))^{-1})$
ZEOLITA 13X	200-315	5,12	115,33
	75-150	3,46	81,43
ZEOLITA 4A	200-315	1,79	48,72

## 6. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE METANOL

El procedimiento experimental a seguir en el estudio de adsorción de metanol es similar al realizado con anterioridad para la comprobación de adsorción de agua. En este estudio se trabajó con los adsorbentes mostrados en la Tabla 5, un  $Q_{H_2O/CH_3OH}=0,008$  mL/min y las temperaturas utilizadas fueron de 225°C y 300°C.

*Tabla 5. Adsorbentes utilizados en el estudio de adsorción de metanol*

ADSORBENTE	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	PESO (g)
ZEOLITA 13X	75-150	9,80
ZEOLITA 3A	200-315	12,45
ZEOLITA 4A	200-315	13,00

La única diferencia en comparación con la adsorción de agua es la mezcla a preparar de 50 mL que en este caso fue de 40 mL de H<sub>2</sub>O y 10 mL de CH<sub>3</sub>OH. Y en cuanto al procedimiento a seguir, la desorción o etapa previa y la posterior adsorción, se realizó de la misma manera que la citada anteriormente, pero no se conectó el equipo de medición de la humedad (con el correspondiente programa Testo). Por lo tanto, se estimó un tiempo similar al utilizado en un estudio de adsorción con agua o se esperó el tiempo necesario hasta que se observó saturación en el reactor.

La etapa de desorción varió notablemente con respecto a la desorción realizada con una mezcla completamente de agua, ya que, en este caso, los pasos a seguir fueron los siguientes:

- Apagar la bomba HPLC.
- Cambio de llave del flujo de gases con correspondiente cambio de caudal.
- Preparación de baño de hielo mientras caen las últimas gotas correspondientes a la etapa de adsorción.
- Subida de temperatura del horno a 400°C, cambio de condensador y cronometrar durante 1h.
- Pesada del condensado obtenido y posterior dilución para poder comprobar resultados en el cromatógrafo.

Se realizan los experimentos de los tres adsorbentes siguiendo el procedimiento detallado anteriormente y teniendo en cuenta que cuanto mayor sea la temperatura del horno, menor va a ser la adsorción de metanol, por ello, inicialmente se va a trabajar a 225°C y

posteriormente a 300°C. Si la adsorción de metanol se puede considerar alta, entonces se realizará el experimento a 250°C para comprobar si va disminuyendo la adsorción de metanol linealmente con la temperatura. Estos son los resultados obtenidos:

Tabla 6. Resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de metanol para los tres adsorbentes

	T (°C)	Moles totales metanol	% MeOH respecto al alimentado	masa MeOH / masa adsorbente
ZEOLITA 13X	225	$1,36 \cdot 10^{-3}$	12,50	4,44
	250	$3,14 \cdot 10^{-4}$	5,60	1,03
	300	$6,19 \cdot 10^{-7}$	0,02	$1,08 \cdot 10^{-3}$
ZEOLITA 3A	225	$1,89 \cdot 10^{-7}$	0,01	$4,87 \cdot 10^{-4}$
	300	$1,58 \cdot 10^{-8}$	0,001	$4,06 \cdot 10^{-5}$
ZEOLITA 4A	225	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,404	$3,70 \cdot 10^{-2}$
	300	$7,87 \cdot 10^{-8}$	0,008	$1,94 \cdot 10^{-4}$

Con estos valores se puede determinar que:

- La zeolita 3A y la zeolita 4A apenas adsorben metanol.
- La zeolita 13X adsorbe gran cantidad de metanol, lo que supondría un inconveniente, ya que el rendimiento de metanol que se podría obtener disminuiría enormemente al utilizar este adsorbente.

## 7. OBSERVACIÓN DE RESULTADOS

Una vez obtenidos todos los resultados necesarios sobre adsorción de agua y adsorción de metanol, se puede valorar cuál es el adsorbente más adecuado para trabajar en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> para sintetizar metanol.

- Zeolita 3A: no adsorbe metanol, lo cual es positivo, en cambio, es la que menor capacidad de adsorción de agua tiene, probablemente debido a tener un área superficial menor respecto a las otras dos zeolitas. Por lo tanto, se descarta como candidata para ser usada como adsorbente.
- Zeolita 13X: tiene suficiente capacidad de adsorción de agua, pero adsorbe gran cantidad de metanol, por lo tanto, tampoco va a ser el adsorbente óptimo.

- Zeolita 4A: tiene gran capacidad de adsorción de agua y, además, apenas adsorbe metanol. Por el principio de Le Châtelier al retirar el agua de la reacción, aumentará el rendimiento de metanol, y si este no es adsorbido por el adsorbente, todavía será mayor el rendimiento. Se concluye así que el adsorbente óptimo será la zeolita 4A.

## 8. CONCLUSIÓN

A pesar de todos los inconvenientes surgidos a lo largo de los meses de trabajo, finalmente los resultados obtenidos han sido razonablemente satisfactorios. Las principales conclusiones que pueden extraerse son las siguientes:

- 1) Se consiguieron obtener los sólidos a utilizar con el tamaño de partícula deseado (en el caso de la zeolita 13X fue necesaria la realización del método de humedad incipiente para obtenerlo).
- 2) Se consiguió realizar un estudio de adsorción de agua, que resultó ser un proceso experimental complicado, pero finalmente, se concluyó con éxito y permitió conocer el adsorbente con el que se pueden obtener los mejores resultados.
- 3) Se llevó a cabo un estudio de adsorción de metanol que dio resultados muy prometedores en cuanto a la disminución o aumento de rendimiento de metanol dependiendo del adsorbente utilizado.

Por último, las isothermas de Langmuir nos proporcionaron una idea sobre la linealidad de los resultados obtenidos respecto a los de referencia y cómo varían las curvas de adsorción dependiendo qué adsorbente se utilice.

De forma global, se puede concluir que las pruebas realizadas de diferentes adsorbentes en el reactor de lecho fluidizado han sido notablemente resueltas, aunque serían necesarias más investigaciones con otros adsorbentes que quizás den mejores resultados. El siguiente paso sería la mezcla de adsorbentes y catalizadores en el reactor de lecho fluidizado para obtener ensayos de éxito.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- (1) *Acuerdo de París* | CMNUCC. <https://unfccc.int/es/acerca-de-las-ndc/el-acuerdo-de-paris>.
- (2) Chew, Y. E.; Cheng, X. H.; Loy, A. C. M.; How, B. S.; Andiappan, V. Beyond the Colours of Hydrogen: Opportunities for Process Systems Engineering in Hydrogen

- Economy. *Process Integr Optim Sustain* 2023, 7 (4), 941–950. <https://doi.org/10.1007/s41660-023-00324-z>.
- (3) Sick, V. Spiers Memorial Lecture: CO<sub>2</sub> Utilization: Why, Why Now, and How? *Faraday Discuss.* 2021, 230, 9–29. <https://doi.org/10.1039/D1FD00029B>.
- (4) Estevez, R.; Aguado-Deblas, L.; Bautista, F. M.; López-Tenllado, F. J.; Romero, A. A.; Luna, D. A Review on Green Hydrogen Valorization by Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Captured CO<sub>2</sub> into Value-Added Products. *Catalysts* 2022, 12 (12), 1555. <https://doi.org/10.3390/catal12121555>.
- (5) 2050 long-term strategy - European Commission. [https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy\\_en](https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_en).
- (6) Wulf, C.; Zapp, P.; Schreiber, A. Review of Power-to-X Demonstration Projects in Europe. *Front. Energy Res.* 2020, 8, 191. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00191>.
- (7) Johnsen, K.; Ryu, H. J.; Grace, J. R.; Lim, C. J. Sorption-Enhanced Steam Reforming of Methane in a Fluidized Bed Reactor with Dolomite as CO<sub>2</sub>-Acceptor. *Chemical Engineering Science* 2006, 61 (4), 1195–1202. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.08.022>.
- (8) *Ecoplanta, primera planta de metanol circular de España*. REPSOL. <https://www.repsol.com/es/sostenibilidad/ejes-sostenibilidad/medio-ambiente/economia-circular/nuestros-proyectos/valorizacion-residuos-quimica-derivada/index.cshtml>.
- (9) Heracleous, E.; Koidi, V.; Lappas, A. A. Experimental Investigation of Sorption-Enhanced CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023, 11 (26), 9684–9695. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01424>.
- (10) Gómez, L.; Martínez, I.; Navarro, M. V.; Murillo, R. Selection and Optimisation of a Zeolite/Catalyst Mixture for Sorption-Enhanced CO<sub>2</sub> Methanation (SEM) Process. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2023, 77, 102611. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102611>.
- (11) Ghodhbene, M.; Bougie, F.; Fongarland, P.; Iliuta, M. C. Hydrophilic Zeolite Sorbents for In-Situ Water Removal in High Temperature Processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2017, 95 (10), 1842–1849. <https://doi.org/10.1002/cjce.22877>.

## ANEXOS

### ANEXO A

#### Datos y cálculos en las curvas de adsorción

Para el estudio de adsorción de agua se hicieron las siguientes mediciones y cálculos:

- Presión y temperatura de trabajo medidas en el laboratorio.
- Caudal de gases ( $Q_{N_2/L_1}$ ,  $Q_{N_2/L_2}$  y  $Q_{H_2O}$ ) en la etapa de adsorción y en la etapa de desorción (solo  $Q_{N_2/L_2}$ ).
- Fracción molar de  $X_{H_2O}$  y  $X_{N_2}$  iniciales que van a entrar al reactor según las condiciones establecidas.
- Presión parcial inicial que depende de la presión medida en el laboratorio:

$$\text{presión parcial} = X \cdot \frac{\text{presión trabajo (mmHg)}}{760}$$

- Presión de saturación calculada a partir de la temperatura del equipo con la Ecuación de Antoine:

Tabla A.1. Datos para cálculo de la presión saturada a partir de la Ecuación de Antoine

	A	B	C	T min. (°C)	T máx. (°C)
Agua	8,071	1730,6	233,4	1	99
	8,140	1810,9	244,5	100	374

$$p_{\text{saturada}}^T = 10^{\left(A - \left(\frac{B}{C+T(^{\circ}\text{C})}\right)\right)}$$

- Humedad relativa, Hr (%), utilizada para obtener la presión de agua ( $p_{H_2O}$ ):

$$p_{H_2O} = p_{\text{saturada}}^T \cdot \frac{Hr}{100}$$

- Fracción molar de agua obtenida en cada una de las etapas del proceso:

$$X_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{\text{trabajo}}}$$

- Cantidad de moles de agua que se obtienen, calculados a partir de la fracción molar de agua, del tiempo invertido y del caudal de gases utilizado ( $N_2$  y  $H_2O$ ).

$$mmoles_{salen} = \frac{Q_{N_2/L_1} + Q_{N_2/L_2}}{22,415} \cdot \frac{X_{H_2O}}{1 - X_{H_2O}} \cdot \Delta t$$

- Cantidad de agua que sale en cada uno de los experimentos realizados:

$$masa (mg) = mmoles \cdot Mm (agua)$$

A partir del volumen de bureta obtenido y con la masa de agua, se puede obtener la masa de agua adsorbida, y el porcentaje de agua adsorbida (%) se obtendrá a partir del dato anterior y teniendo en cuenta la masa de adsorbente utilizado.

## ANEXO B

Datos y cálculos correspondientes de las curvas de adsorción de metanol:

$$F_R = \frac{C_{\text{diluida}}}{\text{Área}}$$

$F_R$  (Factor de respuesta)

A partir de la concentración diluida obtenida se puede calcular la concentración obtenida tras la realización del experimento y antes de llevar a dilución para poder trabajar con el cromatógrafo de gases:

$$C_{\text{disolución concentrada}} \cdot \text{Vol. disolución} = C_{\text{disolución diluida}} \cdot \text{Vol. dis.+añadido}$$

Así, se podrán obtener los moles totales de metanol obtenidos y con ello, el volumen:

$$\text{moles MeOH iniciales} = [\text{MeOH}]_{\text{bureta}} \cdot \text{Caudal} \cdot \text{tiempo invertido}$$

$$\text{moles MeOH obtenidos} = [\text{MeOH}] \cdot \text{Volumen del condensador}$$

$$\text{masa MeOH} = \text{moles MeOH} \cdot M_m (\text{MeOH})$$

$$\text{Vol. MeOH} = \frac{\text{masa MeOH}}{\text{Densidad MeOH}}$$

$$\frac{\text{masa MeOH}}{\text{masa adsorbente}}$$

$$\text{Porcentaje MeOH sobre total adsorbido} = \frac{\text{Vol. MeOH}}{\text{Vol. condensador}}$$

$$\text{Porcentaje MeOH} = \frac{\text{moles MeOH obtenidos}}{\text{moles MeOH iniciales}}$$

## ANEXO C

Calibrado medidor de flujo de gases electrónico Alicat Scientific®

Tabla C.1. Valores para el calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific®

<b>Rango tomado (mL)</b>	<b>Q<sub>medidor</sub> (Set Point) (mL/min)</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>Media Tiempo (s)</b>	<b>Q<sub>real</sub> (mL/min)</b>	<b>Q (CN) (mL/min)</b>
5	10	33,81	34,008	8,82	7,5
		34,05			
		34,04			
		34,13			
5	30	10,56	10,745	27,92	23,9
		10,82			
		10,71			
		10,89			
10	60	10,6	10,518	57,05	48,8
		10,44			
		10,58			
		10,45			
40	90	28,26	28,315	84,76	72,5
		28,17			
		28,23			
		28,6			
40	150	16,32	16,428	146,10	125,0
		16,52			
		16,57			
		16,3			
40	200	12,38	12,37	194,02	166,0

		12,34			
		12,37			
		12,39			
45	<b>250</b>	11,1	11,10	<b>243,19</b>	<b>208,1</b>
		11,09			
		11,09			
		11,13			
50	<b>300</b>	9,97	10,01	<b>299,78</b>	<b>256,5</b>
		9,93			
		10,1			
		10,03			
90	<b>400</b>	13,59	13,57	<b>397,86</b>	<b>340,4</b>
		13,57			
		13,6			
		13,53			
95	<b>500</b>	11,5	11,63	<b>490,11</b>	<b>419,3</b>
		11,52			
		11,83			
		11,67			

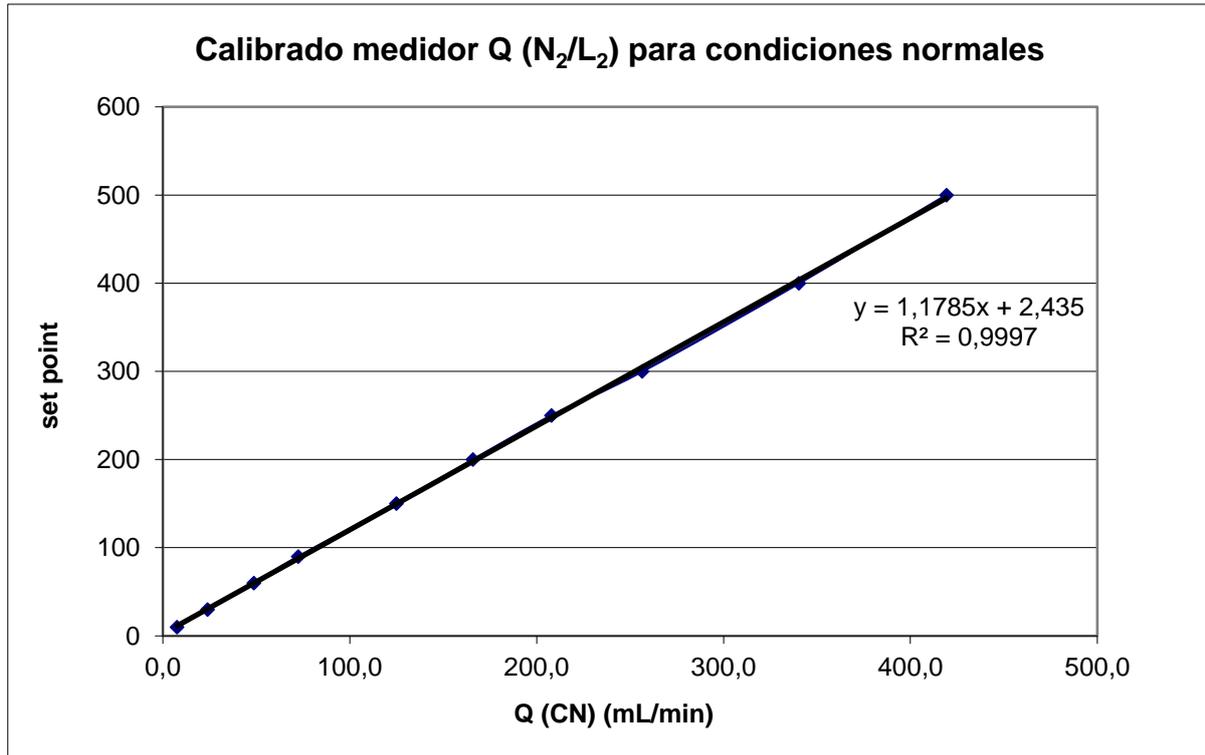


Figura C.1. Recta de calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific® para condiciones normales

Tabla C.2. Valores para el calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific®

Rango tomado (mL)	Q <sub>medidor</sub> (Set Point) (mL/min)	Tiempo (s)	Media Tiempo (s)	Q <sub>real</sub> (mL/min)	Q (CN) (mL/min)
5	10	30,63	30,31	9,90	8,5
		30,47			
		30,07			
		30,05			
5	20	15,01	14,99	20,02	17,2
		14,99			
		14,99			
		14,95			
10	30	19,51	19,63	30,57	26,3

		19,58			
		19,69			
		19,72			
40	<b>50</b>	48,13	48,03	<b>49,97</b>	<b>43,0</b>
		48,46			
		47,88			
		47,63			
40	<b>70</b>	34,21	34,26	<b>70,06</b>	<b>60,2</b>
		34,29			
		34,41			
		34,12			
40	<b>90</b>	26,6	26,44	<b>90,78</b>	<b>78,0</b>
		26,36			
		26,3			
		26,49			
45	<b>100</b>	26,83	26,65	<b>101,33</b>	<b>87,1</b>
		26,76			
		26,64			
		26,35			

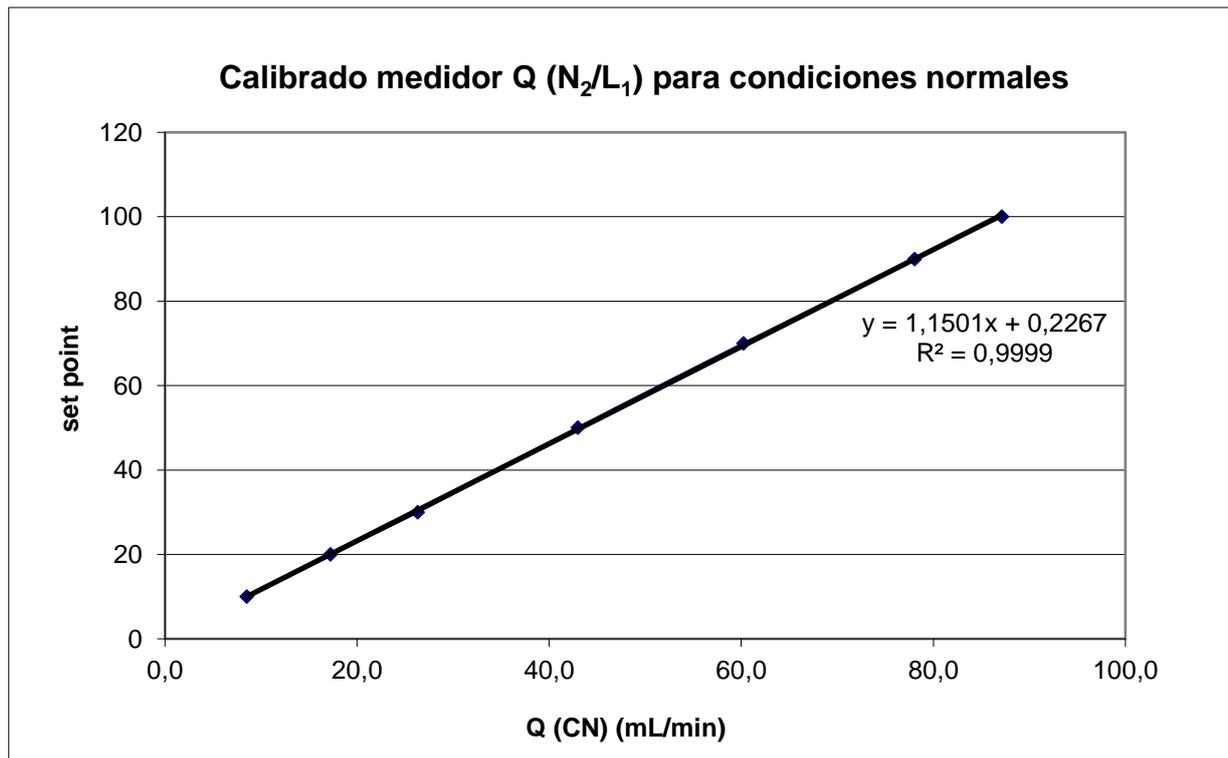


Figura C.2. Recta de calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific® para condiciones normales

### CAMBIO DE INSTALACIÓN

Tabla C.3. Valores para el calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific®

Rango tomado (mL)	Q <sub>medidor</sub> (Set Point) (mL/min)	Tiempo (s)	Media Tiempo (s)	Q <sub>real</sub> (mL/min)	Q (CN) (mL/min)
10	10	58,38	58,77	10,21	8,7
		59,00			
		58,68			
		59,00			
10	50	12,09	11,91	50,37	43,1
		11,66			
		11,87			
		12,03			
30	50	34,94	35,02	51,40	44,0
		35,07			

		35,10			
		34,97			
20	<b>90</b>	12,72	12,99	<b>92,41</b>	<b>79,1</b>
		13,19			
		13,00			
		13,03			
50	<b>100</b>	29,56	26,64	<b>101,22</b>	<b>96,6</b>
		29,71			
		29,43			
		29,85			
70	<b>150</b>	28,06	27,79	<b>151,13</b>	<b>129,3</b>
		27,75			
		27,63			
		27,72			
30	<b>200</b>	8,41	8,61	<b>209,18</b>	<b>179,0</b>
		8,72			
		8,66			
		8,63			
50	<b>250</b>	11,69	11,69	<b>256,63</b>	<b>219,6</b>
		11,72			
		11,88			
		11,47			
90	<b>300</b>	17,56	17,53	<b>308,09</b>	<b>263,6</b>
		17,44			
		17,61			

		17,50			
100	350	16,44	16,56	362,26	309,9
		16,54			
		16,62			
		16,65			
120	400	17,25	17,30	416,12	356,0
		17,31			
		17,30			
		17,35			

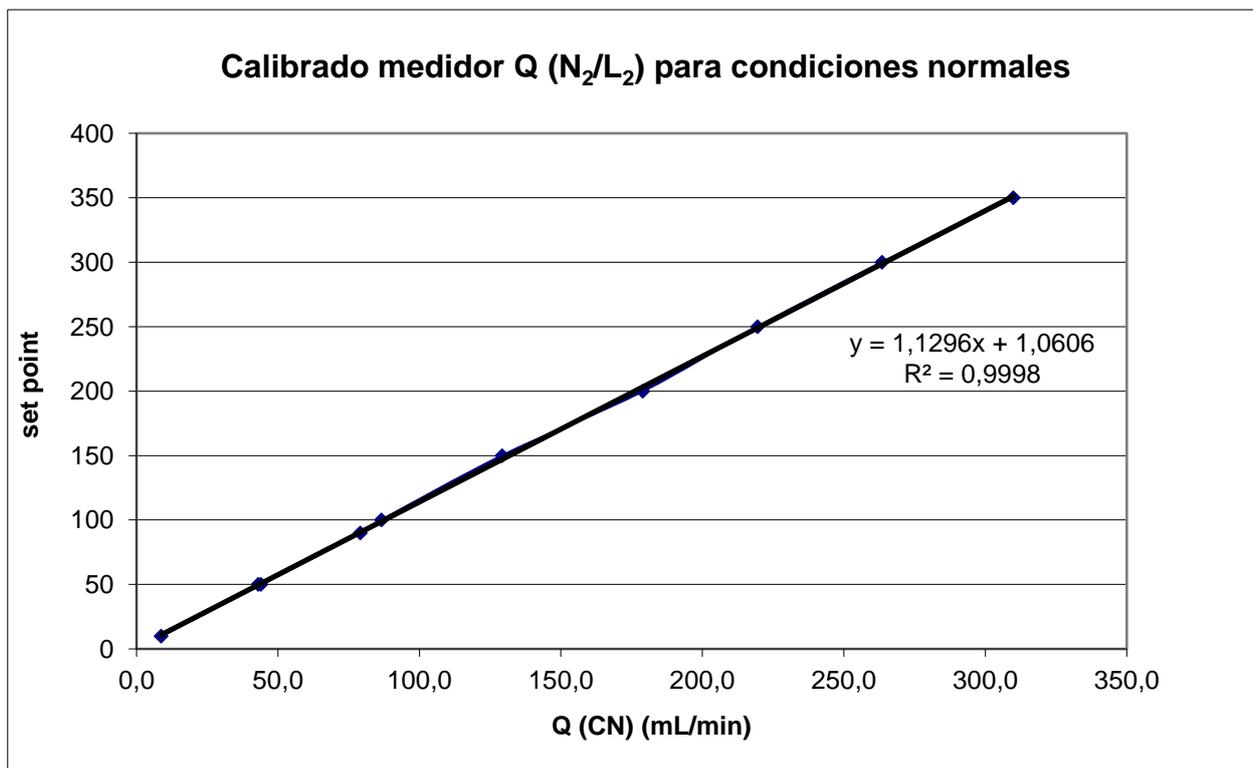


Figura C.3. Recta de calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific® para condiciones normales

Tabla C.4. Valores para el calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific®

Rango tomado (mL)	Q <sub>medidor</sub> (Set Point) (mL/min)	Tiempo (s)	Media Tiempo (s)	Q <sub>real</sub> (mL/min)	Q (CN) (mL/min)
10	10	57,50	57,20	10,49	9,0
		57,15			
		57,50			
		56,63			
10	50	11,53	11,62	51,62	44,4
		11,37			
		11,78			
		11,81			
30	50	34,62	34,74	51,82	44,5
		34,72			
		34,71			
		34,90			
20	90	12,85	12,93	92,79	79,8
		13,00			
		12,88			
		13,00			
50	100	29,50	29,44	101,91	87,6
		29,40			
		29,38			
		29,47			
70	150	27,53	27,52	152,62	131,2
		27,68			

		27,37			
		27,50			
30	200	8,80	8,73	206,13	177,2
		8,69			
		8,75			
		8,69			
50	250	11,75	11,77	254,94	219,2
		11,88			
		11,84			
		11,60			
90	300	17,78	17,68	305,82	262,9
		17,56			
		17,88			
		17,41			
100	350	16,75	16,73	358,64	308,3
		16,65			
		16,84			
		16,68			
120	400	17,41	17,50	411,55	353,8
		17,47			
		17,54			
		17,56			

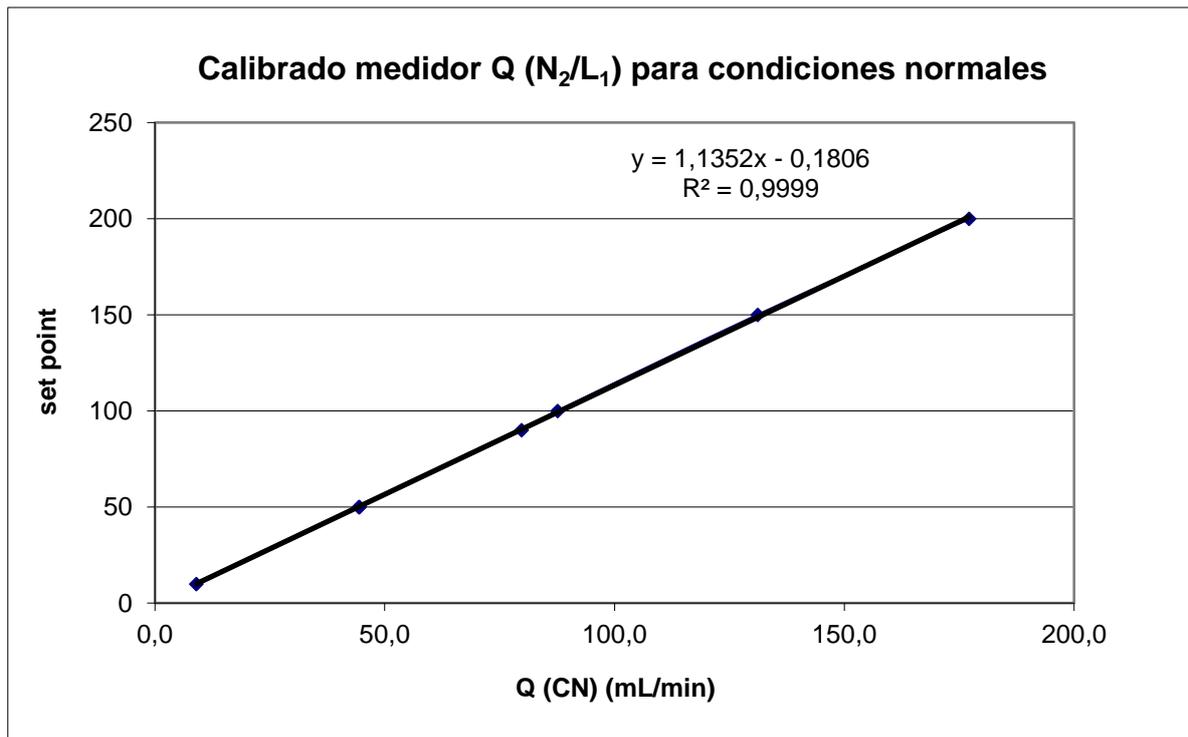


Figura C.4. Recta de calibrado de flujo de gases electrónico Alicat Scientific® para condiciones normales

## ANEXO D

Calibrado medidor de bomba HPLC Simadzhu

Tabla D.1. Valores para el calibrado de bomba HPLC Simadzhu

Set point	Intervalo de P (MPa)	Volumen (mL)	Tiempo (min)	Caudal (mL/min)	Peso mezcla (g)	Caudal peso (g/min)	Volumen calculado (mL)	Caudal peso (mL/min)
<b>0,005</b>	1,7	0,2	49,530	0,00	0,1725	0,003	0,1725	<b>0,003</b>
<b>0,01</b>	2,4	0,7	85,330	0,01	0,7538	0,009	0,7538	<b>0,009</b>
<b>0,02</b>	2,8	0,6	28,550	0,02	0,553	0,019	0,553	<b>0,019</b>
<b>0,03</b>	3,4	0,5	17,167	0,03	0,5181	0,030	0,5181	<b>0,030</b>
<b>0,05</b>	4	0,6	11,033	0,05	0,563	0,051	0,563	<b>0,051</b>

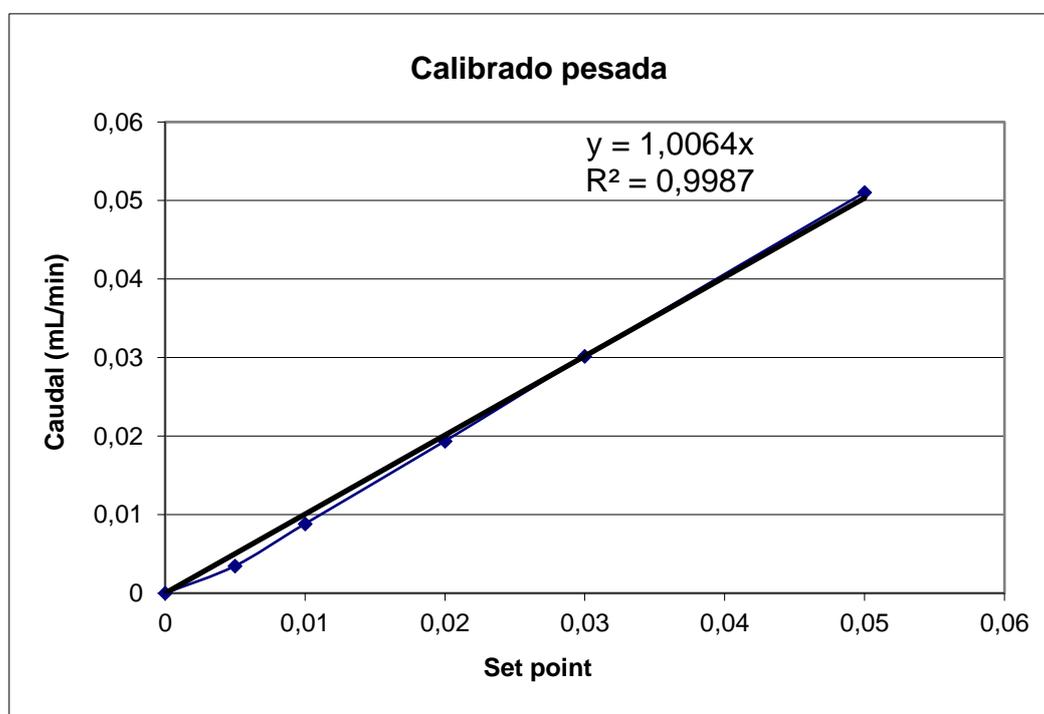


Figura D.1. Recta de calibrado de bomba HPLC Simadzhu para condiciones normales

## ANEXO E

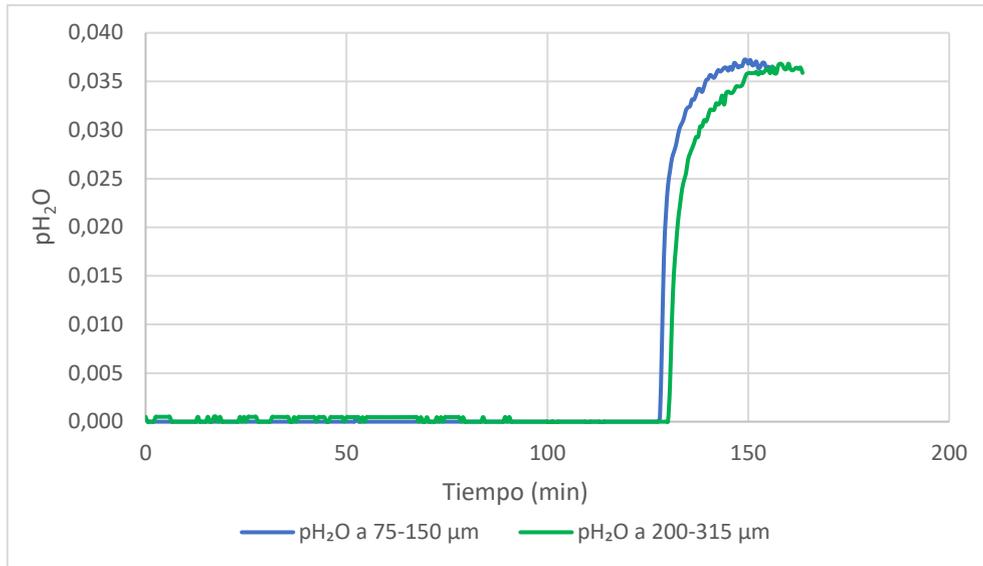
Resultados obtenidos adsorción de agua de la zeolita 13X a diferente tamaño de partícula

Figura E.1. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 225°C y pH<sub>2</sub>O= 0,05 bar

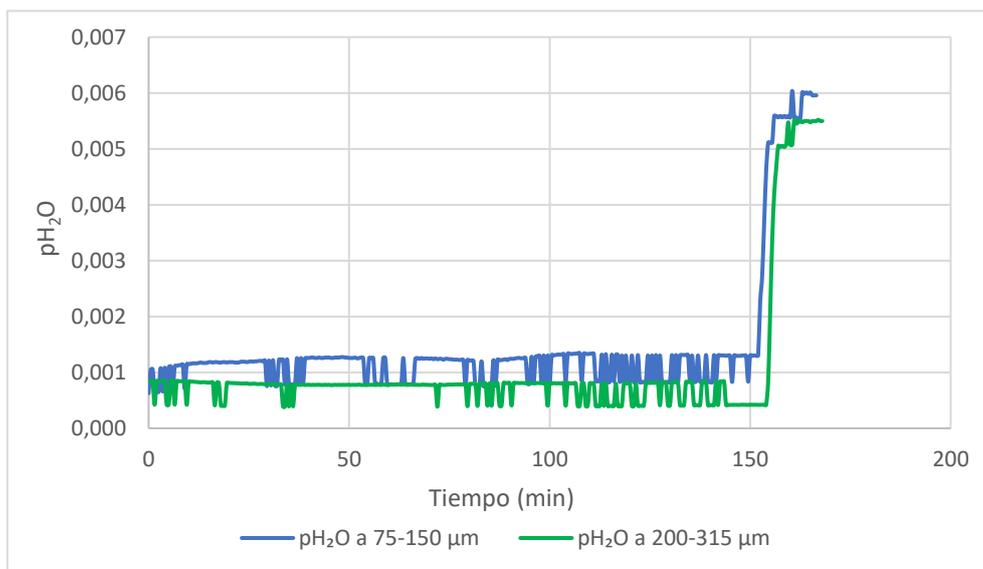


Figura E.2. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 225°C y pH<sub>2</sub>O= 0,01 bar

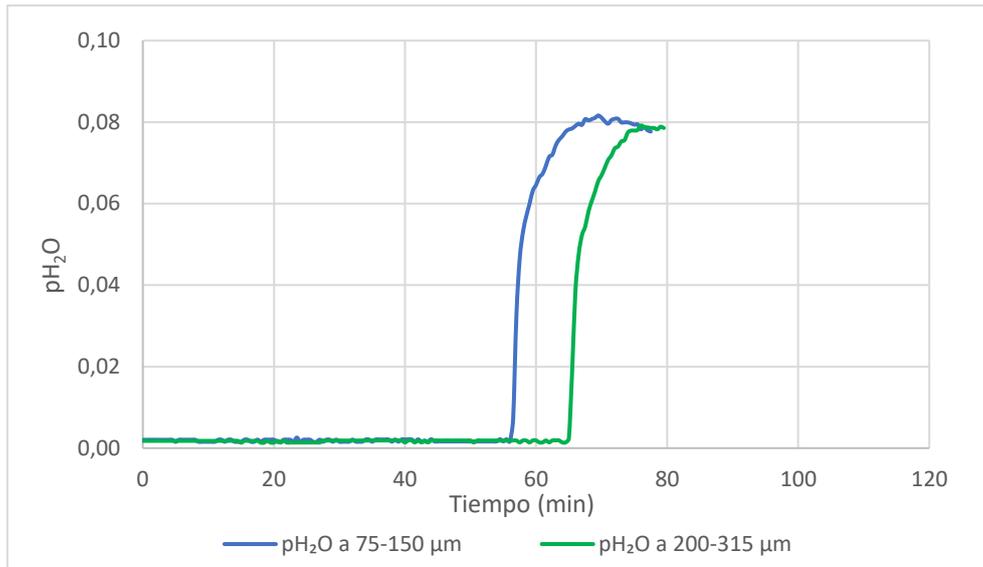


Figura E.3. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 250°C y  $p_{H_2O} = 0,1$  bar

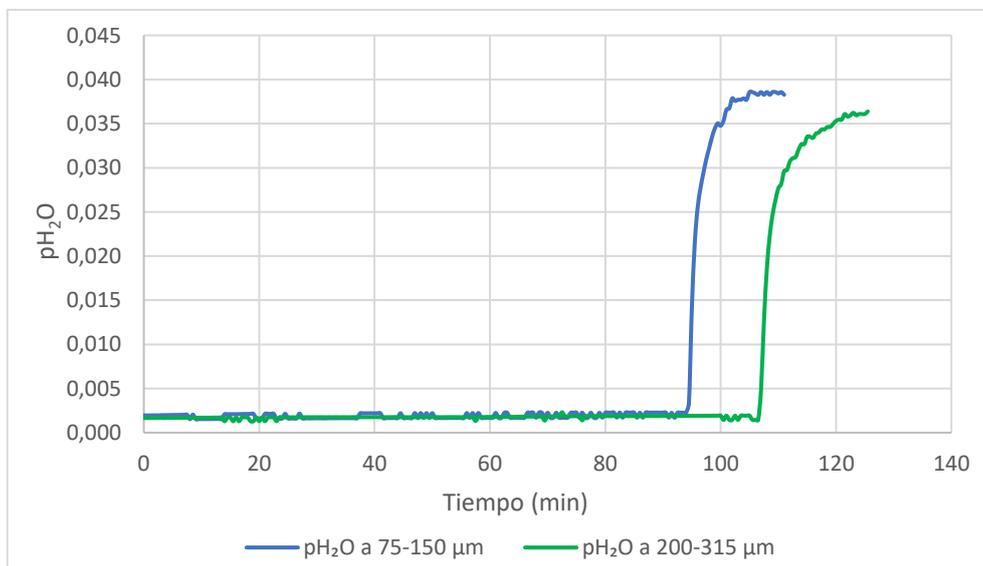


Figura E.4. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 250°C y  $p_{H_2O} = 0,05$  bar

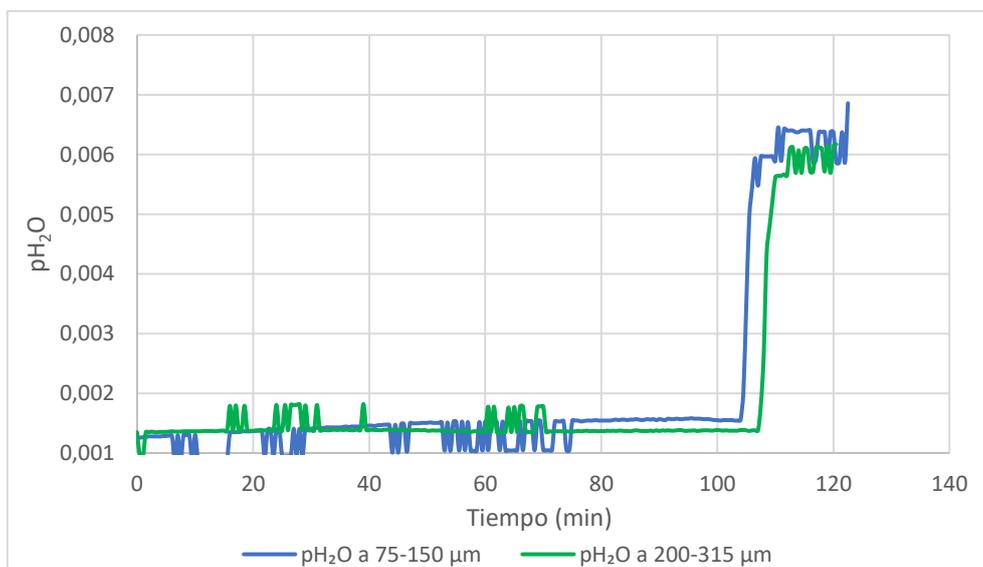


Figura E.5. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 250°C y  $p_{H_2O} = 0,01$  bar

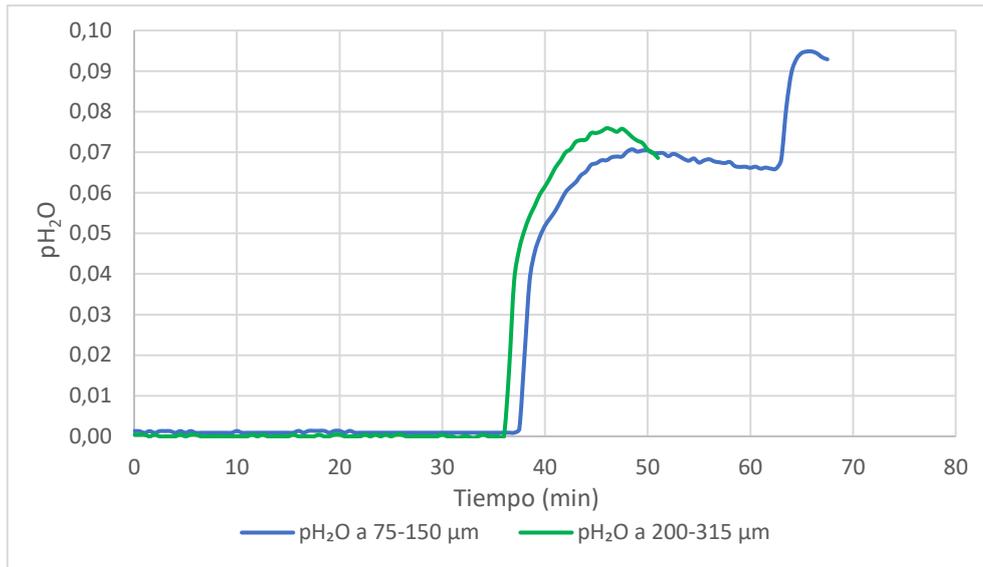


Figura E.6. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 300°C y  $p_{H_2O} = 0,1$  bar

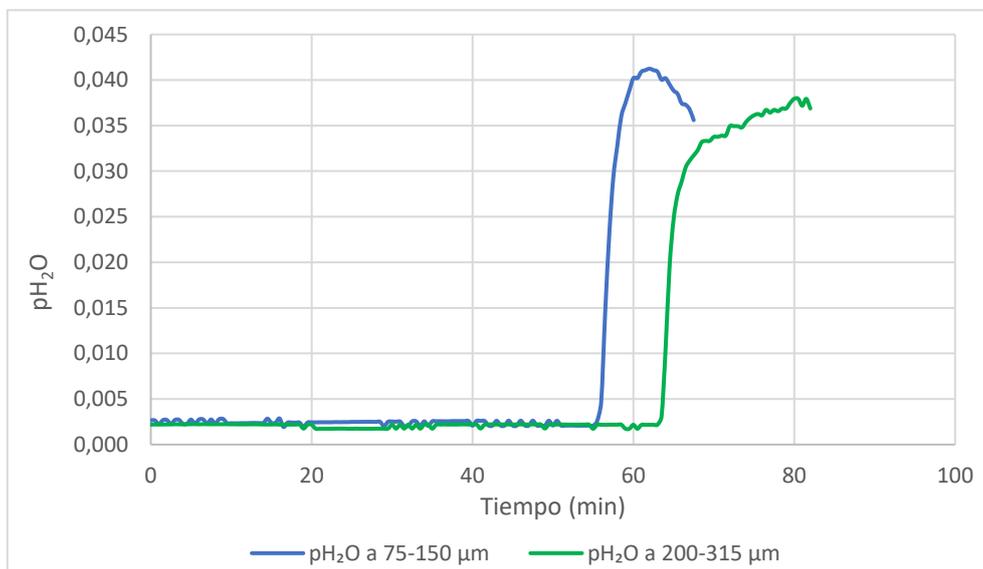


Figura E.7. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 300°C y  $p_{H_2O} = 0,05$  bar

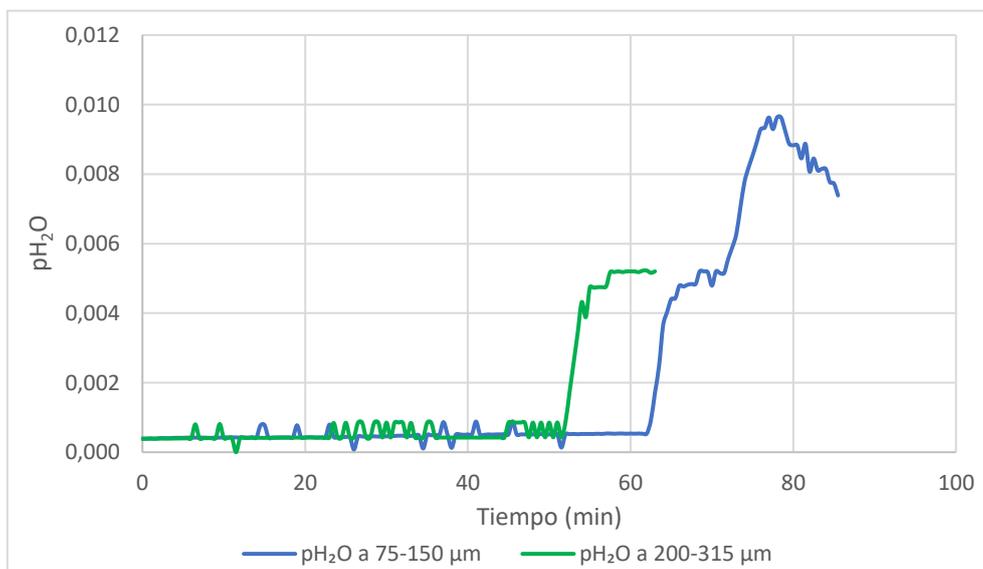
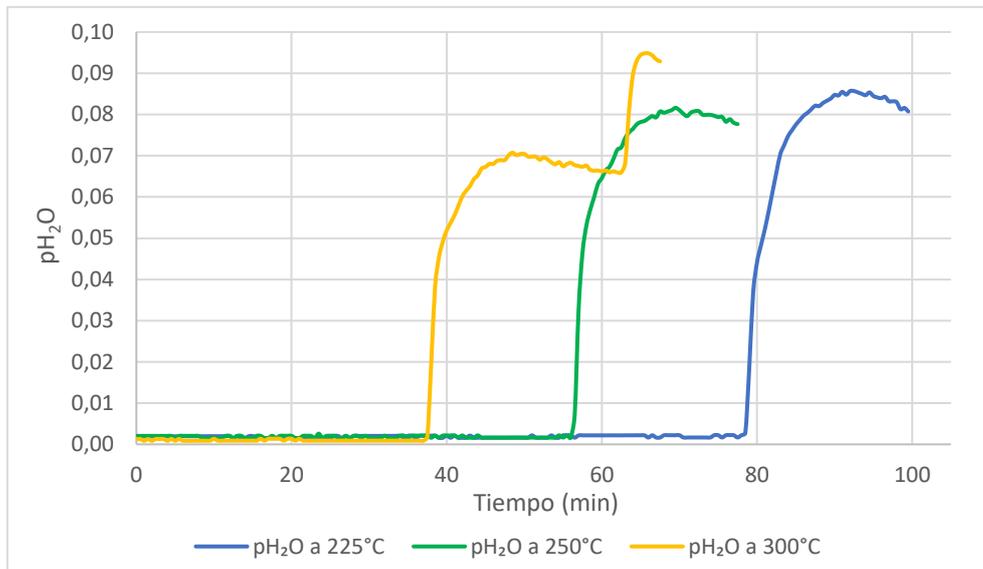
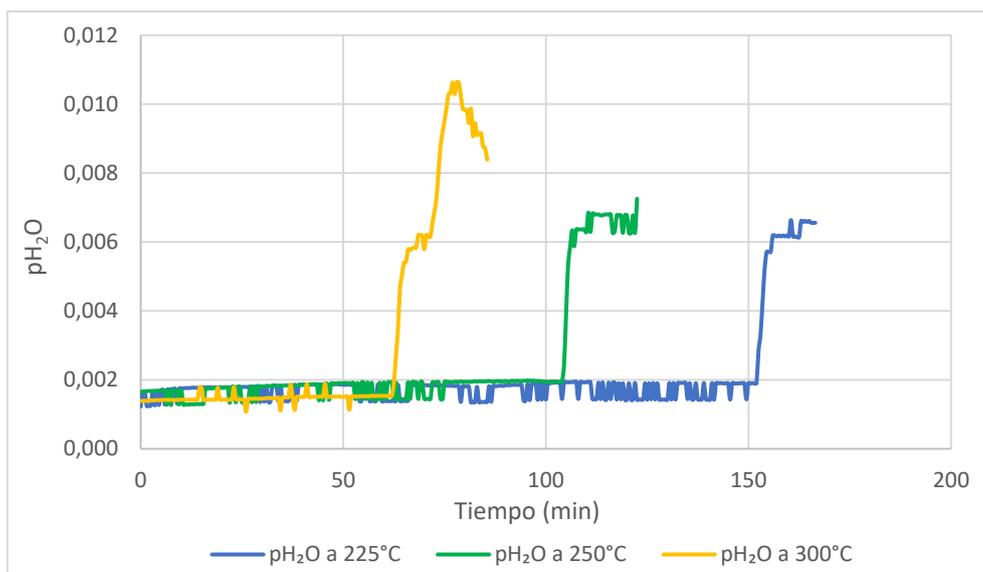


Figura E.8. Diferente tamaño de partícula Zeolita 13X a 300°C y  $p_{H_2O} = 0,01$  bar

## ANEXO F

Resultados obtenidos adsorción de agua de la zeolita 13X a diferentes temperaturas*Figura F.1. Comparación de temperaturas a  $p_{H_2O}=0,1$  y con tamaño de partícula 75-150  $\mu m$* *Figura F.2. Comparación de temperaturas a  $p_{H_2O}=0,01$  y con tamaño de partícula 75-150  $\mu m$*

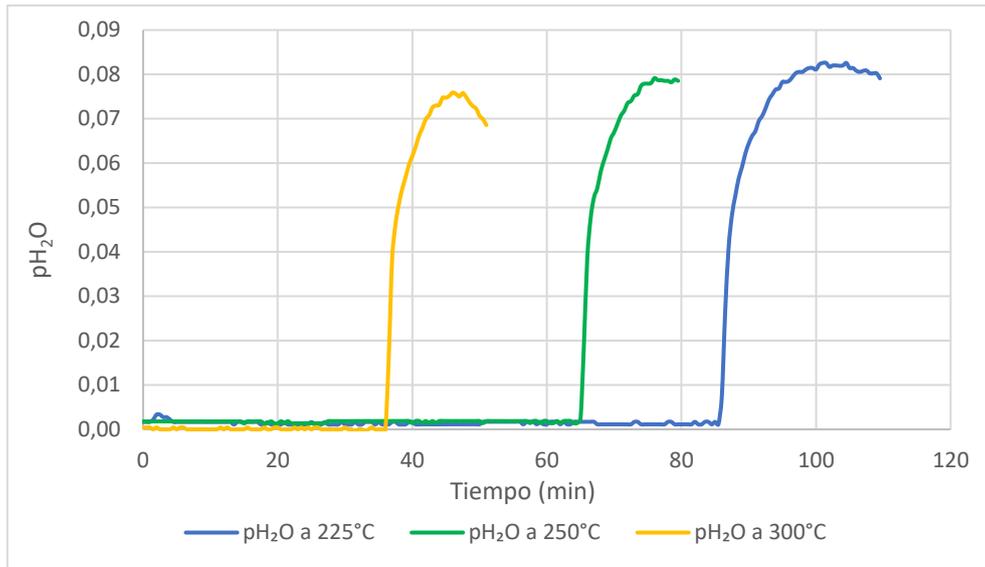


Figura F.3. Comparación de temperaturas a  $pH_2O=0,1$  y con tamaño de partícula 200-315  $\mu m$

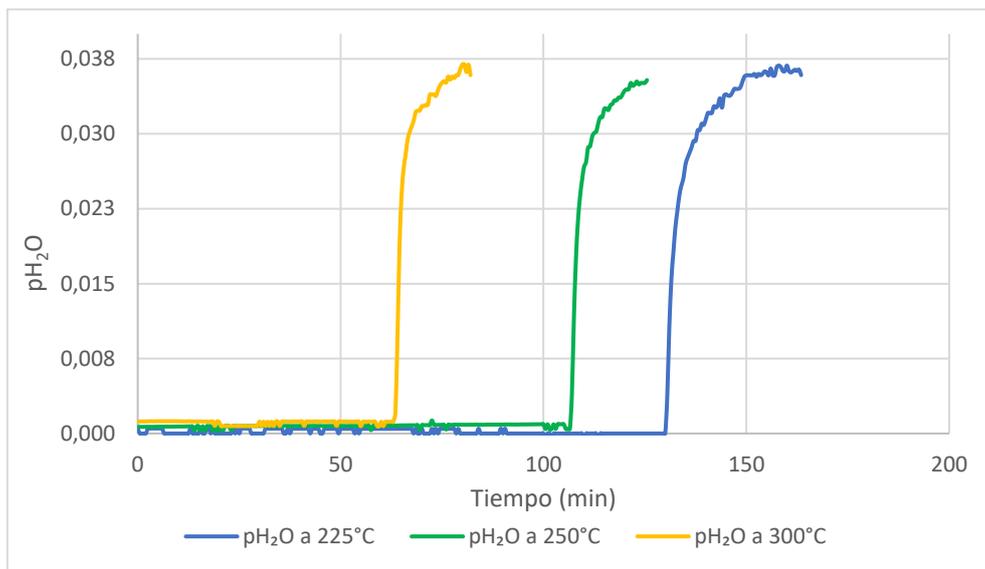


Figura F.4. Comparación de temperaturas a  $pH_2O= 0,05$  y con tamaño de partícula 200-315  $\mu m$

## ANEXO G

## Resultados obtenidos adsorción de agua de la zeolita 13X a diferentes presiones de agua

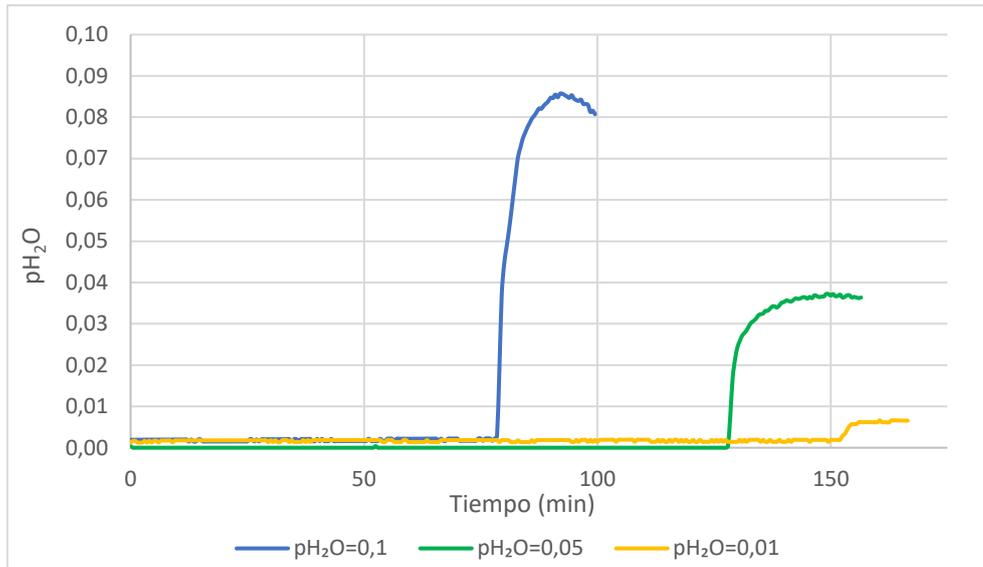


Figura G.1. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=225^{\circ}\text{C}$  y con tamaño de partícula  $75-150\ \mu\text{m}$

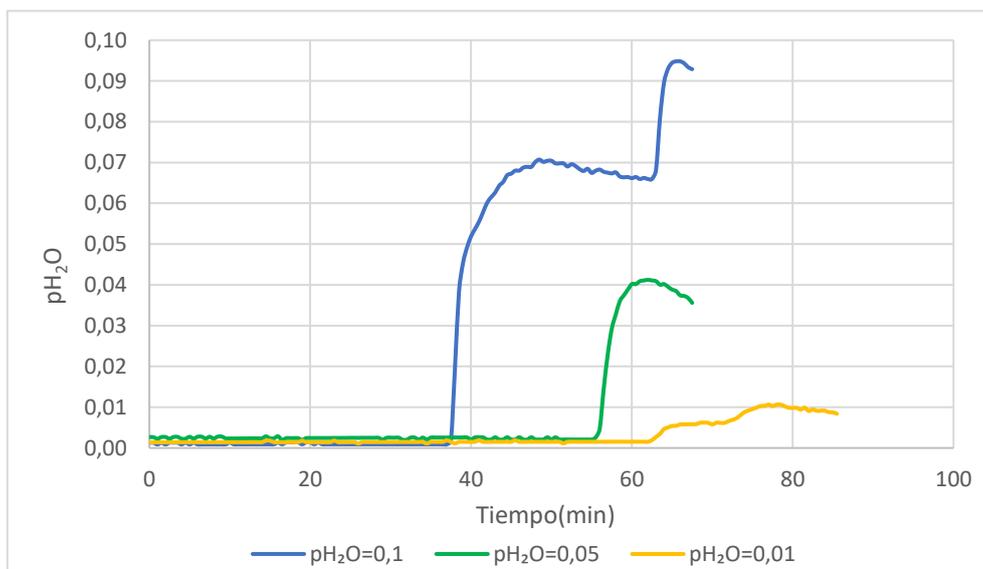


Figura G.2. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=300^{\circ}\text{C}$  y con tamaño de partícula  $75-150\ \mu\text{m}$

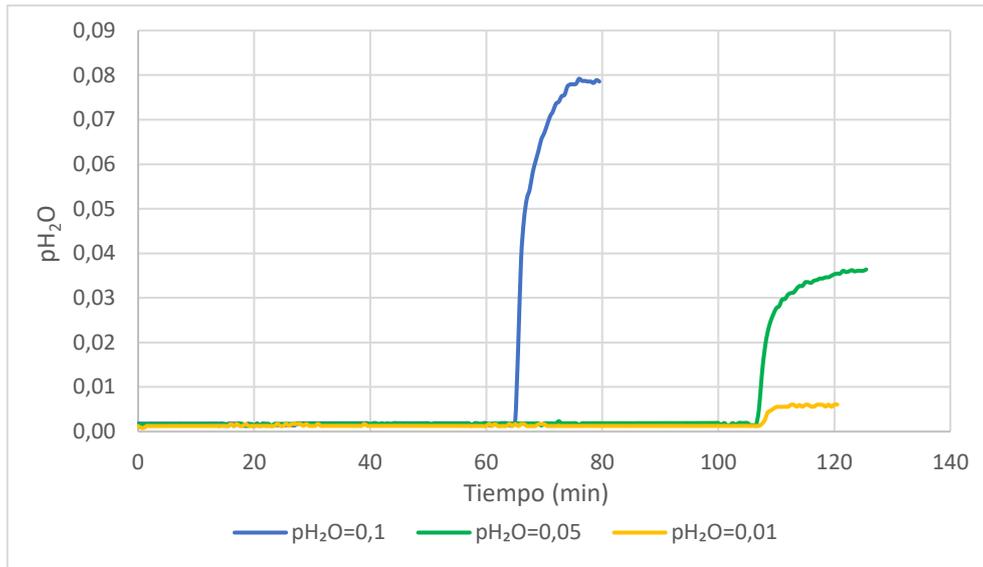


Figura G.3. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=250^{\circ}\text{C}$  y con tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$

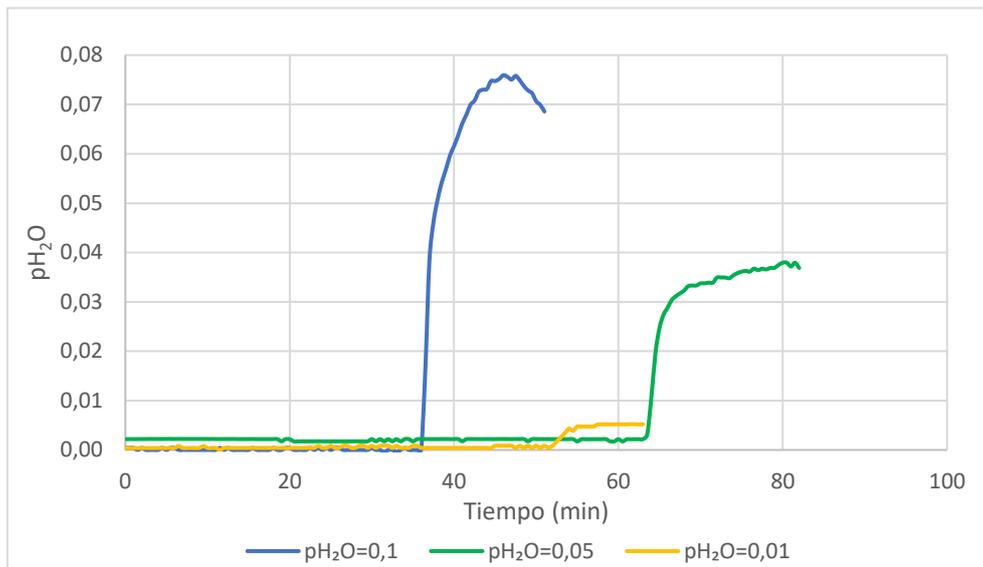
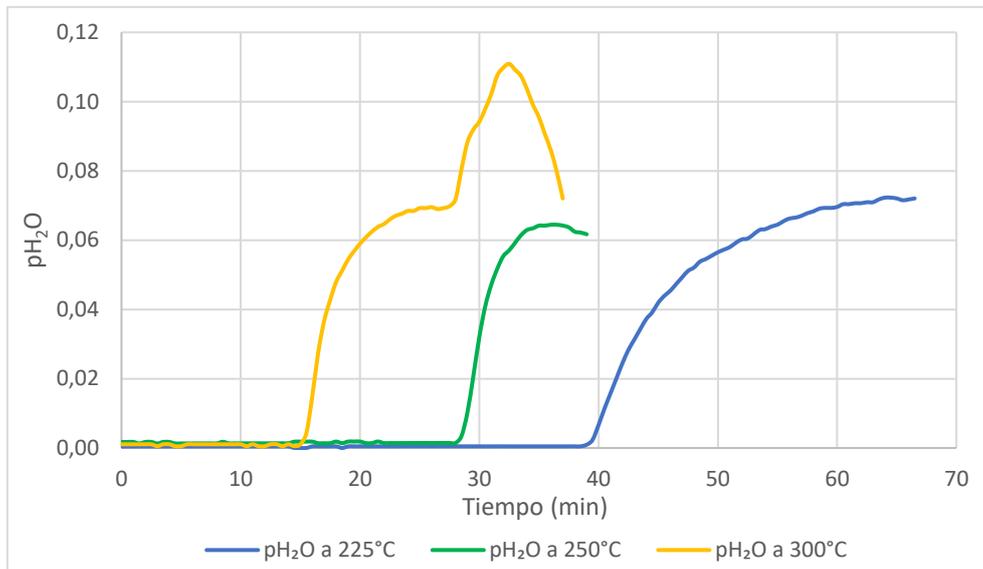
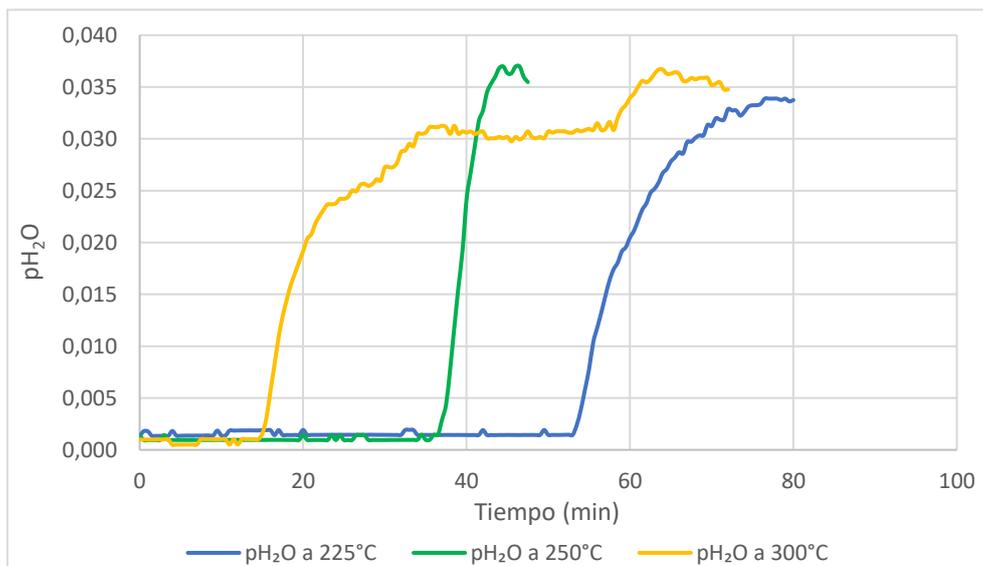
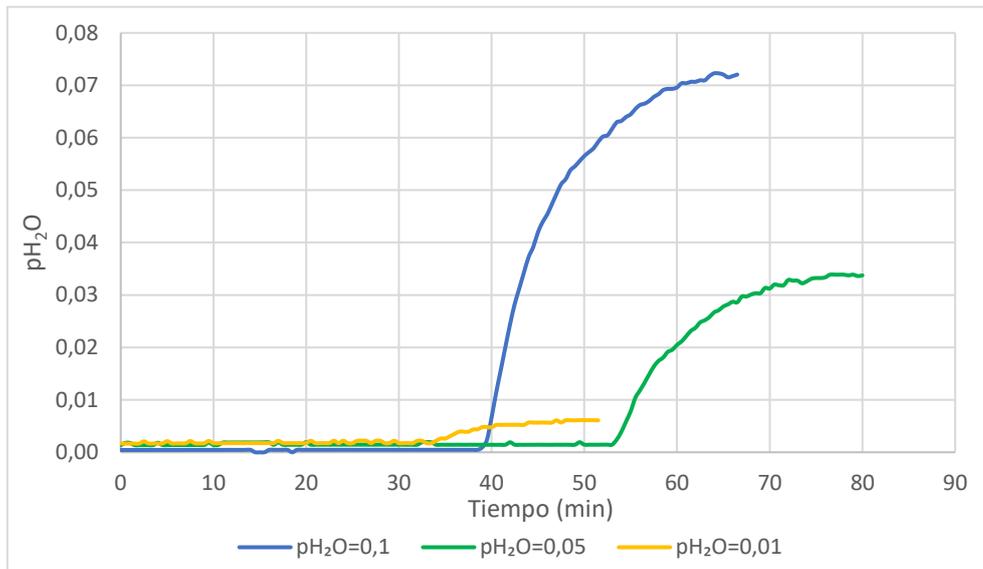
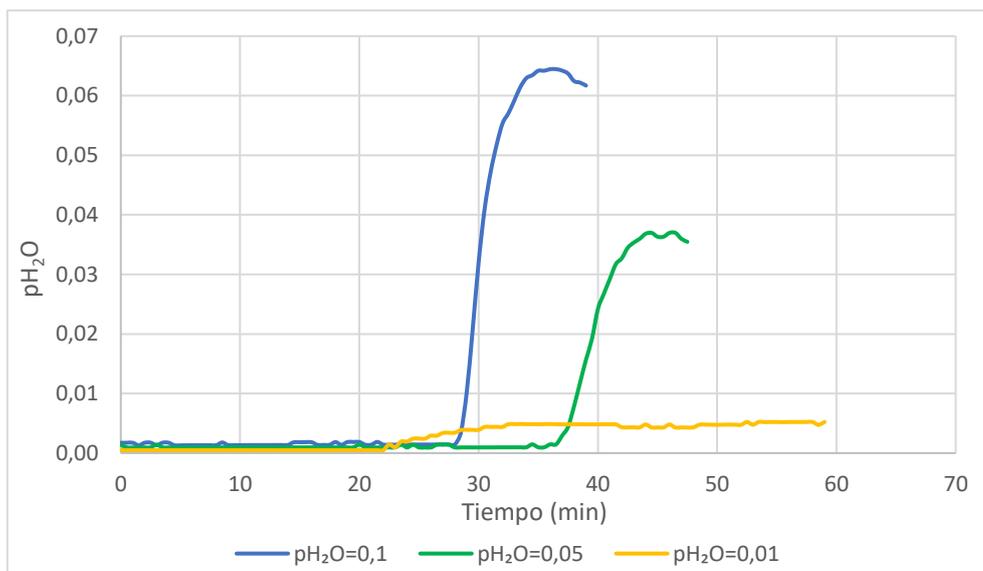


Figura G.4. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=300^{\circ}\text{C}$  y con tamaño de partícula 200-315  $\mu\text{m}$

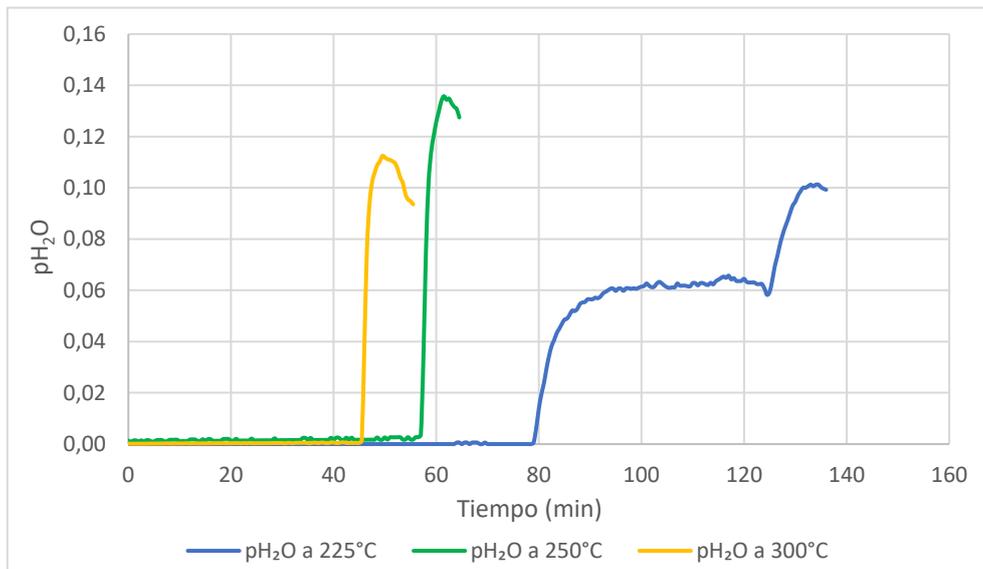
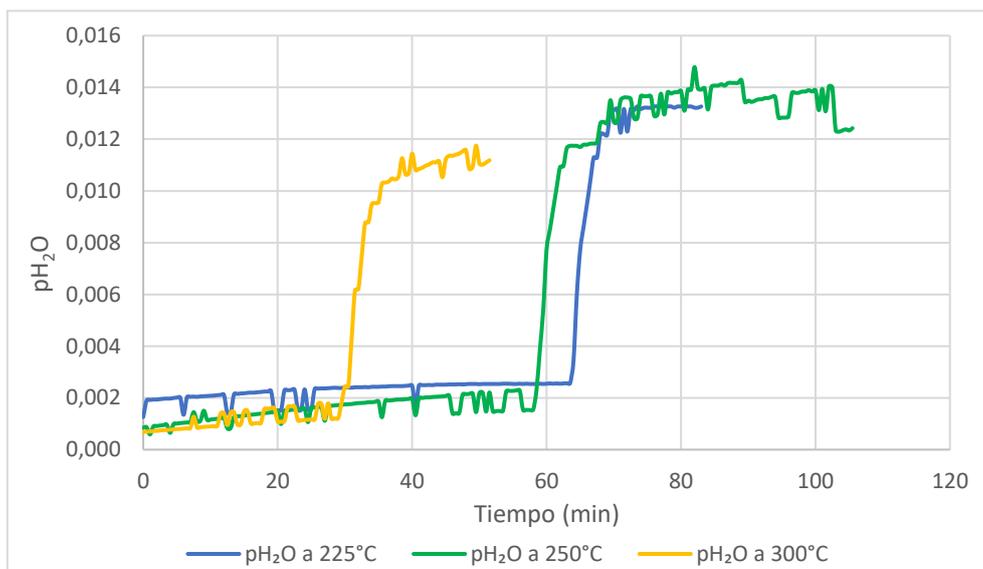
## ANEXO H

Resultados obtenidos adsorción de agua de la zeolita 3A a diferentes temperaturas*Figura H.1. Comparación de temperaturas a pH<sub>2</sub>O= 0,1 bar**Figura H.2. Comparación de temperaturas a pH<sub>2</sub>O= 0,05 bar*

## ANEXO I

Resultados obtenidos adsorción de agua de la zeolita 3A a diferentes presiones de agua*Figura I.1. Comparación de presiones parciales de agua a T=225°C**Figura I.2. Comparación de presiones parciales de agua a T=250°C*

## ANEXO J

Resultados obtenidos adsorción de agua Zeolita 4A diferentes temperaturas*Figura J.1. Comparación de temperaturas a  $p_{H_2O}= 0,1$  bar**Figura J.2. Comparación de temperaturas a  $p_{H_2O}= 0,01$  bar*

## ANEXO K

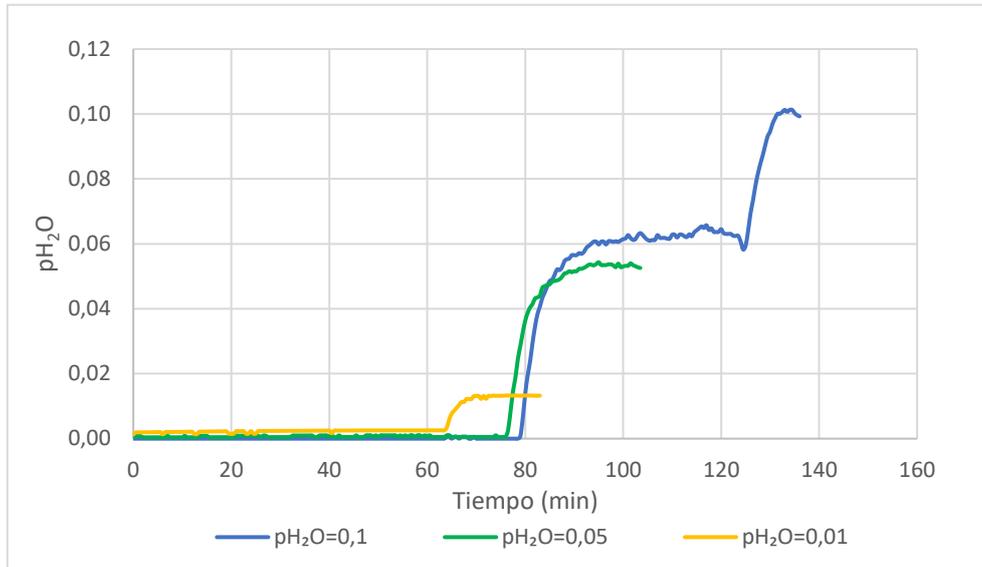
Resultados obtenidos adsorción de agua Zeolita 4A diferentes presiones de agua

Figura K.1. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=225^{\circ}\text{C}$

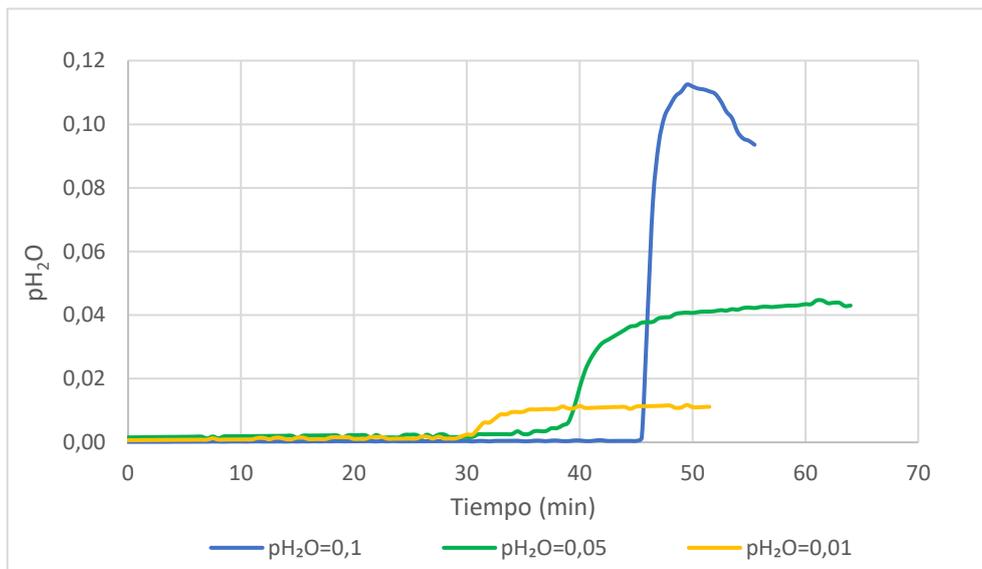


Figura K.2. Comparación de presiones parciales de agua a  $T=250^{\circ}\text{C}$