

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura**

PROYECTO FIN DE CARRERA  
INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REACCIÓN  
"WATER-GAS SHIFT" DE BAJA TEMPERATURA  
EN UN REACTOR DE MEMBRANA HÍBRIDA DE  
POLÍMERO Y MATERIAL ZEOLÍTICO CON  
PERMEACIÓN SELECTIVA**

Realizado por

**OLGA PÉREZ FERNÁNDEZ**

**Director:** Romero Pascual, Enrique

**Co-Director:** Coronas Ceresuela, Joaquín

Julio 2011



*Mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este proyecto.*

*En especial, a Enrique Romero por la confianza depositada en mí, paciencia y explicaciones*

*A Joaquín Coronas, Carlos Téllez por la ayuda prestada y sus consejos. Así como a Beatriz Seoane, Clara Casado y Sonia Castarlenas por su ayuda y tiempo.*

*A mi familia y amigos por la paciencia y el apoyo que me han dado a lo largo de toda la carrera.*

# **ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REACCIÓN "WATER-GAS SHIFT" DE BAJA TEMPERATURA EN UN REACTOR DE MEMBRANA HÍBRIDA DE POLÍMERO Y MATERIAL ZEOLÍTICO CON PERMEACIÓN SELECTIVA**

El presente proyecto fin de carrera que comenzó en septiembre de 2010 se ha realizado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, de la Universidad de Zaragoza.

En primer lugar consistió en el diseño y realización de una planta de reacción para llevar a cabo la reacción “water gas shift” (WGS). La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo utilizando un catalizador comercial. Además del diseño y montaje de la planta, se realizó su puesta en marcha y comprobación de buen funcionamiento. Los productos de la reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo, para comprobar que la reacción transcurría adecuadamente.

Se desarrolló un programa por ordenador para la simulación de un reactor de lecho fijo y un reactor de membrana. Se utilizó para ello la herramienta informática “Scientist” de Micromath. Los resultados obtenidos con la simulación del reactor de lecho fijo permitieron comprobar la efectividad de la planta de reacción diseñada.

También se realizó el estudio de la separación de mezcla de gases ( $H_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$  y la mezcla que constituye el gas seco utilizado para la WGS) y posterior análisis de selectividad, mediante la utilización de membranas mixtas (polímero-material inorgánico) sintetizadas. Dentro de la síntesis de estas membranas se realizaron dos estudios. Por un lado se realizó la caracterización de las membranas mediante análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrofotometría infrarroja (FTIR) y calorimetría (DSC). Por otro lado se llevó a cabo el estudio de la síntesis de membranas con nanocristales de ZIF-8 para conseguir una buena interacción entre éstos y el polímero.

Para terminar, los resultados obtenidos a partir del estudio de permeación fueron utilizados para la simulación de un reactor de membrana. Con los datos obtenidos se analizó la influencia de la selectividad  $H_2/CO$ , así como la influencia del lecho catalítico para un reactor de membrana constituido por los materiales con los que se han sintetizado las membranas que han sido objeto de estudio en este proyecto.

## ÍNDICE

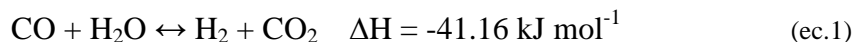
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Reacción Water Gas Shift (WGS)	1
1.2. Membranas mixtas para la separación de gases	3
1.3. Aplicación de membranas mixtas a una reacción WGS	5
1.4. Objetivos	6
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>7</b>
2.1. Síntesis de material inorgánico	7
2.1.1. Síntesis de nanocristales de ZIF-8	7
2.1.2. Síntesis de esferas de sílice mesoporosas	7
2.2. Preparación de membranas	8
2.2.1. Membranas con nanocristales de ZIF-8	8
2.2.2. Membranas con esferas de sílice mesoporosas	9
2.3. Instalación de una planta de reacción WGS	10
2.4. Reacción WGS	11
2.5. Separación de gases	11
2.6. Técnicas de caracterización	13
<b>3. SIMULACIÓN</b>	<b>14</b>
3.1. Reactor de lecho fijo	15
3.2. Reactor de membrana	17
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>27</b>
4.1. Caracterización de nanocristales de ZIF-8	27
4.2. Caracterización de membranas	28
4.3. Separación de Gases	35
4.4. Reactor de lecho fijo	36
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>39</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>40</b>
<b>7. ANEXOS</b>	<b>42</b>
7.1. ANEXO A. MOFs y ZIFs	42
7.2. ANEXO B. Nomenclatura	44

7.3. ANEXO C. Simulación de la reacción WGS .....	46
7.4. ANEXO D. Técnicas de caracterización.....	51
7.5. ANEXO E. Imágenes SEM de membranas sintetizadas con nanocristales de ZIF-8 y esferas de sílice mesoporosas.....	54
7.6. ANEXO F. Caracterización de membranas mediante análisis termogravimétrico .....	56
7.7. ANEXO G. Caracterización de membranas mediante calorimetría de barrido diferencial .....	58
7.8. ANEXO H. Concentraciones iniciales de la reacción WGS .....	59
7.9. ANEXO I. Fotos de la instalación.....	60
7.10. ANEXO J. Caudales y temperatura de la corriente N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O.....	61
7.11. ANEXO K. Inconvenientes del método de preparación de membranas con nanocristales de zif-8.....	62

# ***INTRODUCCIÓN***

## 1. INTRODUCCIÓN

La reacción de intercambio gas-agua (“water-gas shift” o *WGS*) se lleva a cabo industrialmente para la producción de hidrógeno a gran escala:



Es, por tanto, uno de los procesos más utilizados en la industria química y petroquímica. Actualmente, la reacción *WGS* ha adquirido gran interés en el campo de las celdas de combustible, principalmente en las pilas de hidrógeno, las cuales requieren como combustible hidrógeno puro con muy bajos contenidos en CO, del orden de unas pocas ppm.

El mayor inconveniente es que presenta un equilibrio termodinámico que limita la conversión de CO, en mayor medida cuanto más alta es la temperatura de trabajo. La utilización de reactores de membrana permitiría la permeación selectiva de uno de los productos de la ec.1, desplazando de este modo el equilibrio para obtener conversiones mayores que las teóricas, en las mismas condiciones experimentales, con el consiguiente ahorro en etapas posteriores de purificación del hidrógeno.

El presente proyecto supone un estudio preliminar de la utilización de reactores de membrana selectiva en la reacción *WGS*. Consistió en el diseño y realización de una planta para llevar a cabo la reacción *WGS* formada por un reactor de lecho fijo con catalizador comercial, así como el posterior estudio del rendimiento de la reacción. Se estudió la conversión y la selectividad de la reacción mediante la simulación de un reactor de lecho fijo y un reactor de membrana para una mezcla de un gas seco (2 % CO, 20 % CO<sub>2</sub> y 78 % H<sub>2</sub>), una corriente de agua y un gas inerte (nitrógeno).

Para la separación de la mezcla de gases y posterior análisis de selectividad, se utilizaron membranas mixtas (polímero-material inorgánico o híbrido inorgánico-orgánico). La combinación de las propiedades mecánicas y de procesabilidad de los polímeros junto con las propiedades mecánicas de separación de los materiales inorgánicos, ha dado como resultado que dichas membranas tengan un gran interés en el estudio de separación de mezcla de gases.

El estudio experimental se realizó membranas basadas en dos polímeros, poliimida y polisulfona, para el estudio de la permeabilidad y selectividad de una corriente de gas seco.

### 1.1 REACCIÓN “WATER-GAS SHIFT” (*WGS*)

La reacción *WGS* (ec.1) consiste en una reacción de equilibrio exotérmica en la cual se pone en contacto monóxido de carbono con vapor de agua, de manera que se obtiene hidrógeno y dióxido de carbono.

Es una reacción moderadamente exotérmica y la temperatura de reacción es fácil de controlar. La conversión de equilibrio de monóxido de carbono depende, en gran medida, de la temperatura. Al tratarse de una reacción exotérmica, trabajar a bajas



temperaturas favorece la conversión de CO. Esto se debe a la disminución del valor absoluto (y al eventual cambio de signo,  $\Delta G > 0$ ) de la energía de Gibbs al aumentar la temperatura.

Por el contrario, desde el punto de vista de la cinética, es más favorable trabajar a altas temperaturas [1].

Comercialmente la reacción WGS se suele llevar a cabo en dos etapas a diferente temperatura de trabajo: alta (“high temperature shift”, *HTS*) y a baja temperaturas (“low temperature shift”, *LTS*). En *HTS* se trabaja entre 350 y 600°C, mientras que en *LTS* entre 150 y 300°C. Para cada rango de temperatura se utilizan diferentes catalizadores. Así, el hierro y el cobre son elementos típicos en los procesos industriales de *HTS* y *LTS*, respectivamente.

En este trabajo se estudió únicamente la *LTS*. Las razones fundamentales son: 1) que es la etapa que determina el contenido final en CO de la corriente de hidrógeno y 2) que la temperatura de trabajo de los polímeros usados en las membranas tiene limitaciones. En el presente proyecto se utilizó un catalizador con base de cobre, que es uno de los más utilizados industrialmente debido a su bajo coste y su gran actividad. [2]

Los catalizadores con base de cobre presentan buena actividad a baja temperatura y por lo tanto son atractivos para *LTS* dado que el equilibrio es más favorable a menor temperatura. Además los catalizadores de bajas temperaturas presentan una mayor selectividad y menos reacción secundarias a altas presiones [3][4].

Los estudios realizados sobre la reacción WGS sugieren que dicha reacción puede tener lugar mediante cuatro posibles mecanismos: 1) mecanismo redox, 2) mecanismo de formiatos, 3) mecanismo asociativo y el más reciente 4) mecanismo de carbonatos.

El mecanismo redox se basa en la reducción de agua adsorbida, que produce el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub>, que oxida el CO a CO<sub>2</sub>. El segundo mecanismo consiste en la disociación del agua en un grupo hidroxilo y en hidrógeno atómico. El grupo hidroxilo se combina con el CO dando lugar a un grupo formiato que se descompone a dióxido de carbono e hidrógeno. En el proceso asociativo el agua se disocia igualmente en OH e hidrógeno atómico. El grupo hidroxilo se oxida reaccionando con el CO dando como producto CO<sub>2</sub> e hidrógeno atómico. Además de los mecanismos propuestos anteriormente las últimas investigaciones indican que los productos obtenidos mediante los mecanismos 1) y 3) pueden continuar reaccionando mediante un proceso de carbonatos [5].

El estudio realizado en el presente proyecto se basó en las investigaciones de Ovensen (1996) cuyo trabajo se centra en el mecanismo redox [6]:

1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{S} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}$
2) $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{OH} \cdot \text{S} + \text{H} \cdot \text{S}$
3) $2\text{OH} \cdot \text{S} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} \cdot \text{S} + \text{O} \cdot \text{S}$
4) $\text{OH} \cdot \text{S} + \text{S} \leftrightarrow \text{O} \cdot \text{S} + \text{H} \cdot \text{S}$

5) $2\text{H}\cdot\text{S} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{S}$
6) $\text{CO}(\text{g}) + \text{S} \leftrightarrow \text{CO}\cdot\text{S}$
7) $\text{CO}\cdot\text{S} + \text{O}\cdot\text{S} \leftrightarrow \text{CO}_2\cdot\text{S} + \text{S}$
8) $\text{CO}_2\cdot\text{S} \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{S}$

**Figura 1.** Etapas propuestas por Ovensen para la reacción WGS mediante el mecanismo Redox [6].

## 1.2 MEMBRANAS MIXTAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

El uso de membranas a nivel industrial para la separación de gases es un campo muy estudiado y que esta creciendo a gran velocidad debido al potencial ahorro energético en comparación con otros métodos de separación convencionales [7]. Existen diferentes formas de clasificar las membranas. Una de las más habituales es atendiendo a su naturaleza. Así, distinguimos entre membranas orgánicas o poliméricas y membranas inorgánicas. La permeación de las membranas poliméricas está controlada principalmente por dos mecanismos, uno cinético (la difusividad) y otro termodinámico, (la solubilidad). La difusividad está relacionada con la movilidad de moléculas individuales que pasan a través de la membrana; la solubilidad, por otro lado, está relacionada con el número de moléculas disueltas en el polímero [8].

La permeabilidad ( $P$ ) es una medida de la capacidad de las moléculas para permear a través de una membrana y queda definida por la ecuación:

$$P = DS \quad (\text{ec.2})$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $S$  el coeficiente de solubilidad [9].

La selectividad ( $\alpha_{AB}$ ) es la capacidad de una membrana para separar dos gases, A y B, y corresponde a la relación de sus permeabilidades:

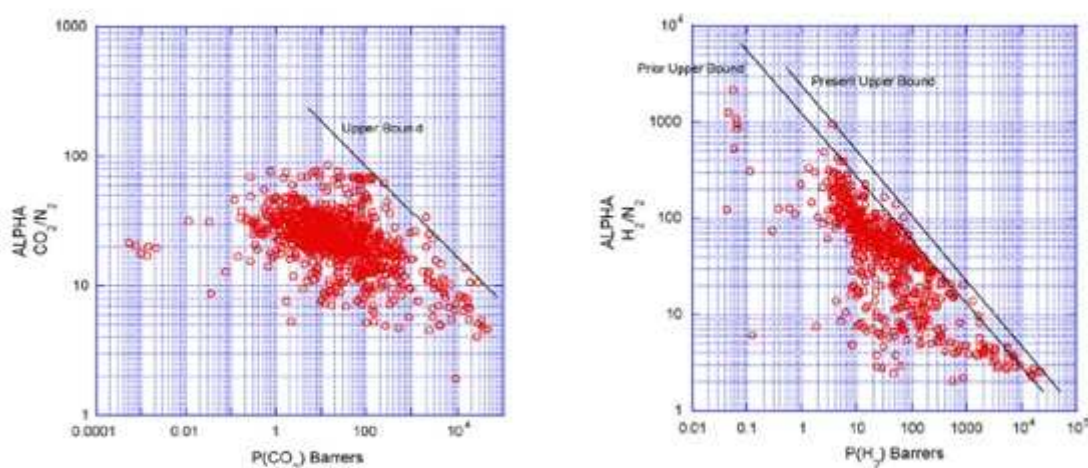
$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{ec.3})$$

Se buscan membranas con permeabilidades y selectividades altas, ya que una permeabilidad alta disminuye el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, mientras que una selectividad alta significa mayor pureza del gas más permeable (A) en la corriente de salida (gas permeado).

Las membranas poliméricas son las más utilizadas a nivel comercial debido a su bajo coste de fabricación, buenas propiedades mecánicas, fácil procesamiento y buena reproducibilidad aunque sus propiedades permeoselectivas y su resistencia al pH y la temperatura no son tan atractivas como las de las membranas inorgánicas [10]. En cambio las membranas inorgánicas presentan un mejor comportamiento en términos de selectividad y permeabilidad pero su coste de fabricación es muy elevado. El problema de las bajas permeaciones de las membranas poliméricas en comparación con las de las

membranas inorgánicas se solventa industrialmente mediante el uso de las denominadas membranas compuestas asimétricas de fibras huecas consistentes en un soporte inorgánico poroso (muy permeable) recubierto con una fina capa de polímero de alto rendimiento [11]. Las membranas mixtas consisten en una fase continua polimérica y una fase discontinua inorgánica (embebida en la primera) normalmente tamices moleculares de carbón o zeolitas [12].

En general, permeabilidad y selectividad son dos propiedades contrapuestas. En 1991, Robeson estableció unas curvas de límites superiores de compensación entre permeabilidad y selectividad para varias mezclas de gases de interés industrial representando gráficamente los resultados dados en la literatura para distintos polímeros convencionales fácilmente procesables. En 2008 Robeson actualizó las curvas con datos de nuevos polímeros [13]. La ventaja de las membranas mixtas es que utilizan estos materiales inorgánicos, aprovechando sus propiedades para la separación de gases, pero dispersándolos en matrices poliméricas que les confieren una adecuada procesabilidad.



**Figura 2.** Representación de los valores de permeabilidad frente selectividad de diversos polímeros propuesta por Robeson para una mezcla  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{H}_2/\text{N}_2$  [13].

En una membrana mixta, las partículas inorgánicas deberían en teoría estar rodeadas por el polímero. Sin embargo esto ha demostrado ser algo difícil de alcanzar en la práctica. Los polímeros rígidos, como polimida y polisulfona, son poco efectivos evitando los espacios entre el polímero y las partículas inorgánicas durante la formación de las membranas, debidos principalmente a la baja movilidad de las cadenas de los polímeros, que son incapaces de rodear los cristales originándose huecos. Por otra parte, otros polímeros como los elastómeros tienen un buen contacto con los cristales pero sus propiedades permselectivas no son buenas. Para lograr avances exitosos con estas membranas es necesario resolver los problemas relativos a la selección de los materiales y a la eliminación de defectos [12].

Por otro lado, la utilización de membranas mixtas establece un límite de temperatura de operación, fundamentalmente debido a la parte polimérica. Existe una temperatura

llamada “de transición vítrea” para cada polímero y membrana polimérica, pasada la cual el material pierde sus propiedades características.

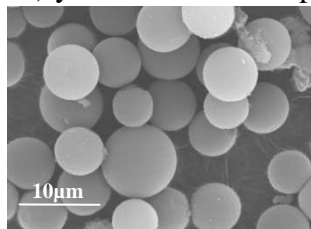
### 1.3 APLICACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS A LA REACCIÓN WGS

El uso de estas membranas en el proceso industrial WGS se considera de gran interés ya que permitiría separar el CO no reaccionado de los productos, así como separar exclusivamente uno de los productos, evitando posteriores etapas de purificación (por ejemplo en la obtención de amoníaco). Estas membranas también pueden aplicarse al lecho catalítico, de esta manera la correcta permeación de los productos daría lugar a un desplazamiento del equilibrio aumentando la conversión del CO.

Las membranas mixtas ó híbridas han sido diseñadas, como se ha dicho anteriormente, para combinar la procesabilidad de los polímeros orgánicos con la selectividad y las propiedades de difusión y adsorción de las membranas inorgánicas.

Las poliamidas y polisulfonas son dos de los polímeros mas utilizados para realizar membranas híbridas debido a sus bajos costes de fabricación y a que presentan un gran potencial en términos de viabilidad industrial debido a su alta permeabilidad de gas y selectividad (permeoselectividad) que se combinan con una excelente resistencia mecánica y térmica a bajas temperaturas (hasta 180°C para la polisulfona y hasta 316°C para la matrimid®), estabilidad a ciertos solventes así como una fácil disponibilidad comercial.

Los materiales mesoporosos como componentes inorgánicos se han elegido a partir de los estudios previos de permeabilidad y selectividad obtenidos en los trabajos realizados para la separación de mezclas equimolares de  $H_2/CH_4$  y  $CO_2/N_2$  en el grupo de investigación del departamento de Ingeniería Química y TMA (CREG)<sup>1</sup>. En general, se consigue que en los materiales mesoporosos penetren bien las cadenas poliméricas gracias al adecuado tamaño de poro. Existe una gran variedad de tipos de partículas mesoporosas en función de su morfología y tamaño del poro. Para el presente proyecto se eligió un material de sílice mesoporoso, esferas de sílice con la estructura tipo MCM-41. Este material está siendo muy utilizado e investigado como soporte catalítico, adsorbente para la separación de gases debido a su alta estabilidad térmica y mecánica, alta superficie específica ( $> 500 \text{ m}^2$ ) y el tamaño de sus poros (2-50 nm)[14].



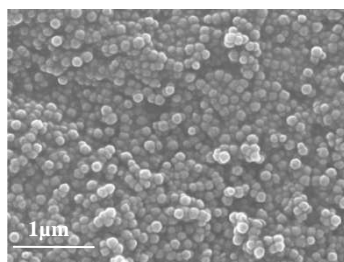
**Figura 3.** Imagen SEM de esferas de sílice mesoporosas

<sup>1</sup> CREG: Grupo de Catálisis, Membranas e Ingeniería del Reactor.

La autora desea expresar su agradecimiento al proyecto de investigación MAT2010-15870 del Ministerio de Ciencia e Innovación por el soporte financiero para la realización de este trabajo.

Los denominados “metal-organic frameworks” (*MOFs*) consisten en sólidos cristalinos que se forman mediante la unión de iones metálicos con uno o varios ligandos orgánicos. Estos materiales ofrecen una de las mayores áreas superficiales descubiertas en un material poroso, así como la capacidad de adsorción selectiva de gases involucrados en separaciones industriales importantes como  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  [15].

Una nueva subclase de *MOFs* son los *ZIFs* (“Zeolitic Imidazolate Frameworks”). En los *ZIFs*, como en los *MOFs*, los ligandos orgánicos se enlazan a través de iones metálicos, pero los *ZIFs* presentan un enlace más fuerte debido a la naturaleza del enlace ligando-metal, el cual tiene carácter covalente lo que le aporta una elevada estabilidad térmica y química. Al igual que los *MOFs*, en general, poseen un gran área superficial y se utilizan para la separaciones de mezclas de gases [16].



**Figura 4.** Imagen SEM de nanocristales de ZIF-8

Después de las esferas de sílice con la estructura tipo MCM-41, el denominado *ZIF-8* es el segundo material elegido para trabajar en el estudio de permeabilidad y selectividad de membranas híbridas. Este material ha sido estudiado por el *CREG* y se consideró de interés debido a que está constituido por una parte orgánica y otra inorgánica. La parte orgánica puede favorecer la interacción con el polímero dando lugar a membranas que cumplan mejor uno de los objetivos deseados (mayor permeabilidad).

#### 1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El proyecto consistió en el estudio preliminar de la reacción “water-gas shift” a baja temperatura (*LTWGS*) en un reactor de lecho fijo con membrana de permeación selectiva. Este objetivo principal se ha dividido en los siguientes:

- Preparación y montaje de una planta de reacción catalítica de lecho fijo.
- Estudio preliminar de la reacción con catalizadores comerciales en el reactor.
- Simulación de un reactor de lecho fijo sin y con membrana para la reacción de *WGS*.
- Preparación de membranas mixtas “polímero-material zeolítico” de permeación selectiva.
- Estudio de la permeabilidad de las membranas preparadas, utilizando una mezcla de gases similar a la alimentada a un reactor comercial de *WGS* (inicialmente una mezcla de  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2$ ).

## ***PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES INORGÁNICOS

La síntesis de nanocristales de *ZIF-8* y de esferas de sílice se realizó a partir de los resultados que anteriormente habían sido obtenidos por estudios realizados en el *CREG*.

#### 2.1.1 Nanocristales de *ZIF-8*

Los reactivos utilizados para la síntesis de nanocristales de *ZIF-8* fueron: nitrato de zinc hexahidratado, imidazolato de metilo (H-mim) y metanol (Sigma-Aldrich).

En primer lugar se prepararon dos disoluciones independientes de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y H-mim en metanol. La disolución de H-mim se agitó y se vertió sobre ésta la disolución de zinc [17]. Se observó que a los dos minutos de producirse la mezcla, ésta pasa de ser transparente a ser una suspensión coloidal turbia.

**Tabla 1.** Cantidades de reactivos necesarias para la síntesis de nanocristales de *ZIF-8*

<b><math>\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	0.525 g
<b>H-mim</b>	1.157 g
<b>Metanol</b>	50 mL

La mezcla se dejó durante 2 horas en agitación a temperatura ambiente, obteniendo una disolución con nanocristales de *Zif-8* suspendidos.

Para recoger los cristales se aplicó centrifugación. Las condiciones de trabajo utilizadas para la centrifugación fueron de 10000 rpm durante 10 minutos.

Se realizó una primera centrifugación. Como resultado se observó que en la base del recipiente quedan depositados los nanocristales de *ZIF-8*. Se retiró parte del metanol sin nanocristales y se lavó la disolución restante con metanol fresco, y se sometió a centrifugación. Esto se repitió dos veces. Tras los lavados, los nanocristales se sometieron a una nueva centrifugación con el metanol que no se pudo retirar.

Los nanocristales se dejaron secar durante 2 días a temperatura ambiente.

#### 2.1.2 Esferas de Sílice

Los reactivos necesarios para preparar las esferas de sílice mesoporosa son hexadecyltrimethylammoniumbromide (CTABr, Sigma-Aldrich), metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Sigma-Aldrich), agua destilada, etilacetato ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sigma-Aldrich) y etanol.

Se preparó una disolución de CTABr, metasilicato de sodio y agua destilada en un frasco de polipropileno y se sometió durante 5 minutos a agitación. Pasados unos minutos se añadió el iniciador de la formación de partículas, el etilacetato, y se agitó la disolución durante 30 segundos. La disolución resultante se dejó reposar a temperatura ambiente 5 horas sin agitación y posteriormente se calentó en una estufa a  $90^\circ\text{C}$  durante 50 horas.

**Tabla 2.** Cantidades de reactivos necesarias para la síntesis de Esferas de sílice mesoporosas

<b>CTABr</b>	1.96 g
<b>Metasilicato de sodio</b>	1.00 g
<b>Agua destilada</b>	35 mL
<b>Ethylacetato</b>	4 mL

Pasado este tiempo, se sacó de la estufa y el sólido obtenido se lavó mediante una sucesión de filtraciones utilizando un Büchner, un Kitasato y un filtro de papel de 2  $\mu\text{m}$  de poro. Primero se lavó dos veces con agua destilada, a continuación una vez con etanol y un último lavado con agua destilada.

Se recogió el sustrato obtenido y se dejó calentando en la estufa durante 12 horas.

A continuación las esferas de sílice son calcinadas en una mufla a 600°C durante 8 horas, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 0.5 °C/min.

## 2.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS

Para la preparación de membranas mixtas se utilizó dos tipos de carga inorgánica: *ZIF-8* y esferas de sílice y como fase orgánica polisulfona comercial Udel<sup>®</sup> (Solvay Advanced Polymers) y poliamida Matrimid<sup>®</sup> comercial (Hunstman Advanced Materials).

Se obtuvieron membranas con diferentes concentraciones de fase orgánica. Las membranas con material organometálico se realizaron con una carga de 0%, 8%, 25% y 45% en peso de *ZIF-8*, mientras que en las membranas con material inorgánico las concentraciones fueron de 0% y 8% en peso de esferas de sílice.

Para todas las membranas la relación de disolvente/polímero fue de 9:1 en peso

### 2.2.1 Membranas de *ZIF-8*

- Método 1

Se preparó una disolución de *ZIF-8* en cloroformo (>99,8%, Sigma-aldrich) y se dispersó en un baño de ultrasonidos (Ultrasons P Selecta Franke en 631  $\frac{1}{4}$ ) durante 30 minutos. Pasado este tiempo se añadió el polímero (Udel<sup>®</sup> o Matrimid<sup>®</sup>) y se dejó en agitación convencional a temperatura ambiente durante 24 horas.

La disolución se dispersó en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos y a continuación se agitó durante otros 15 minutos. Esto se repitió 3 veces.

El “casting” (preparación de la membrana) se realizó vertiendo la dispersión sobre una placa de petri de vidrio de 7 cm de diámetro y tapándola parcialmente, evitando la evaporación rápida del cloroformo. Tras 24 horas, la membrana ya estaba seca y se retiró de la placa. Se empleó agua destilada en los casos en que la membrana se había quedado adherida a la superficie de vidrio.



Las membranas fueron secadas en una estufa de vacío para eliminar el posible disolvente residual.

- Método 2

Se preparó una disolución ZIF-8 en cloroformo (>99,8%, Sigma-aldrich) y se sometió a ultrasonidos durante 1 hora con una potencia de 30W y media hora a 50W. Pasado este tiempo se añadió el polímero y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas.

La disolución se dispersó en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos y a continuación se agitó durante otros 15 minutos, esto se repitió 3 veces.

El “casting” se realizó como en el método anterior, dejando secar la membrana 24 horas a temperatura ambiente y tratándola en una estufa de vacío para eliminar los posibles restos de disolvente.

- Método 3

Se siguió el método 1 con ZIF-8 comercial (Basolite™ z1200, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Zn, Sigma-Aldrich).

- Método 4

Se siguió el método 1 con ZIF-8 sintetizado siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.1.1 y añadiendo al proceso un lavado con cloroformo. La síntesis resultante no se dejó secar a temperatura ambiente y se utilizó inmediatamente para la preparación de las membranas.

Las cantidades de reactivos para cada porcentaje se muestran a continuación:

**Tabla 3.** Cantidades de reactivos necesarias para la síntesis de membranas mixtas

	0%	5.4%	8%	17%	30.3%
<b>Polímero</b>	0.4000 g	0.4000 g	0.4000 g	0.4000 g	0.4000 g
<b>ZIF-8</b>	0 g	0.0228 g	0.0350 g	0.0819 g	0.1739 g
<b>Cloroformo</b>	4 g	4 g	4 g	4 g	4 g

### 2.2.3 Membranas de esferas de sílice mesoporosas (ESM)

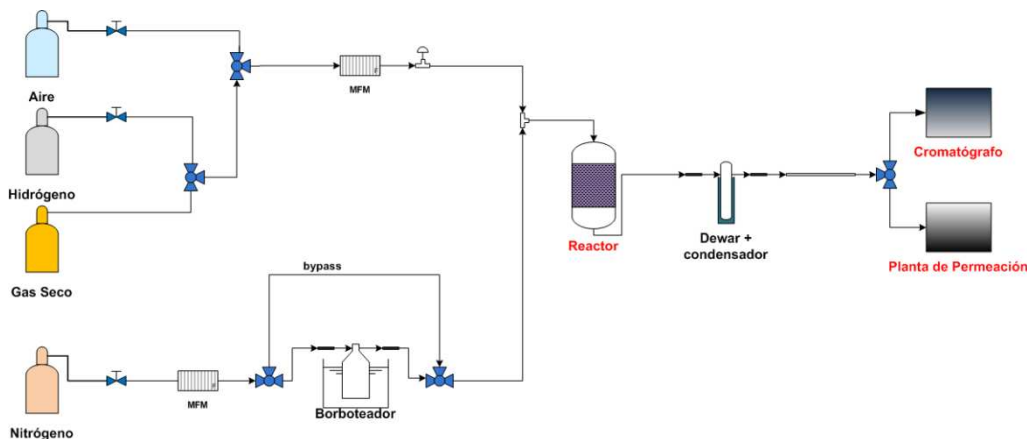
Se preparó una disolución de poliamida Matrimid® con sílice en cloroformo (>99,8%, Sigma-aldrich) y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez preparada la disolución se siguió los mismos pasos indicados en la preparación de las membranas con material metalorgánico, método 1.

**Tabla 4.** Cantidades de reactivos necesarias para la síntesis de membranas mixtas

	0%	8%
<b>Matrimid</b>	0.400 g	0.400 g
<b>ESM 8%</b>	0 g	0.035 g
<b>Cloroformo</b>	3.910 g	3.910 g

### 2.3. INSTALACIÓN DE LA PLANTA DE REACCIÓN

El montaje de la instalación que se describe a continuación es la utilizada para llevar a cabo la reacción Water Gas Shift en lecho fijo y se instaló en el laboratorio de investigación que el grupo dispone en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA).



**Figura 5.** Esquema de la planta de reacción con un reactor *PFR* para *WGS*

La planta de reacción consta de 2 controladores de flujo Alicat Scientific que permiten medir la entrada de la corriente de  $N_2$  y de gas seco (2%  $CO$ , 20%  $CO_2$  y 78 %  $H_2$ ). El vapor de agua es introducido al sistema, arrastrado por una corriente de  $N_2$ , mediante un borboteador que se encuentra sumergido en un baño de silicona para mantener la temperatura necesaria para obtener la corriente de vapor de agua deseada con ayuda de una placa calefactora. Ambas corrientes se unen mediante una T, y la mezcla de gases entra en el reactor de lecho fijo donde tiene lugar la reacción. El reactor utilizado en la instalación es de vidrio con una longitud de 54 cm y un diámetro interno de 1 cm.

En la corriente de gas seco, tras el paso por el controlador de flujo, se coloca un transductor de presión.

Donde se encuentra el borboteador se ha instalado, con ayuda de una válvula de 3 vías, un bypass que permita el paso de una corriente de nitrógeno puro antes de comenzar la reacción *WGS*. Este hidrógeno puro tiene la misión de reducir el cobre del catalizador.

Los gases de salida del reactor ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ) se llevan a un vaso “Dewar” donde se encuentra un condensador, y el vapor de agua se retira de la mezcla de gases. Parte de la mezcla de gases resultante ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  y  $N_2$ ) se analiza en el cromatógrafo (Agilent 7820A) y el resto se ventea. El cromatógrafo se conecta a un ordenador para el tratamiento de los datos.

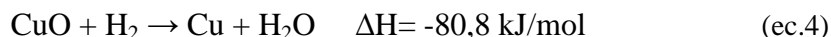
Los gases circulan por la planta a través de tuberías de acero inoxidable de 1/8”, excepto en la salida del condensador donde se utiliza tubería de nylon.

Para evitar fugas, el condensador y el borboteador selladon con juntas de Viton<sup>®</sup> y las conexiones de los controladores de flujo con teflón.

## 2.4. REACCIÓN WGS

Una vez recopilado el aparataje y el material preciso, y después de realizar el montaje de la planta, se procedió a realizar experimentos de reacción en ella.

Antes de comenzar la reacción, el catalizador se activa mediante una corriente de  $H_2$  (8 mL(STP)/min) y  $N_2$  (80 mL(STP)/min) a 200°C durante cuatro horas.



El reactor, con 0,1 gramos de catalizador (Shiftcat SP6, Basf Catalyst) se alimenta por una corriente de gas seco (2%  $CO$ , 20%  $CO_2$  y 78%  $H_2$ ) y otra corriente con vapor de agua y un gas inerte ( $N_2$ ).

Los estudios realizados consisten en analizar la conversión del  $CO$  modificando dos parámetros: la temperatura y la relación entre flujos (gas seco y vapor de agua).

Para el análisis de variación de temperatura el rango estudiado fue entre 150°C y 200°C.

La variación de flujos se realizó manteniendo constante una temperatura de 200°C, 1 atm de presión y la relación a la entrada del reactor: 50% gas seco y 50%  $N_2$  y vapor de agua. Lo que se modificó fueron los porcentajes de  $N_2$  y vapor de agua, a partir de la relación %vapor de agua-%Gas Seco ( $RVG$ ). El rango de relación estudiado estuvo entre 0,3 y 0,5.

La densidad del lecho de catalizador se calcula disponiendo una masa determinada y midiendo el volumen que ocupa. El resultado fue de 460100 g/m<sup>3</sup>.

Los cálculos necesarios para obtener los parámetros como caudales de vapor y de  $N_2$  y la temperatura de saturación (en el borboteador) precisos para cada valor de la relación vapor/gas seco se pueden ver en el anexo J.

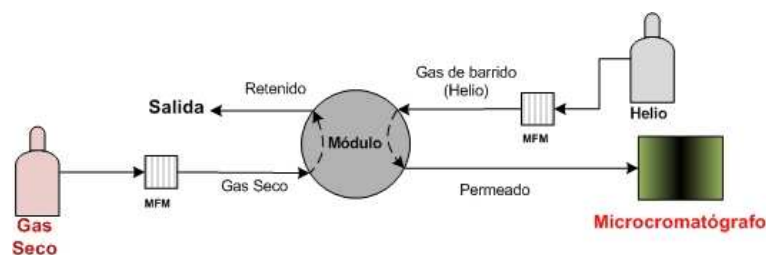
## 2.5. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES

Para el estudio de la eficacia de las membranas a la hora de separar gases se utilizó la planta de permeación instalada en el laboratorio del *CREG*. Dicha instalación consta de un módulo de permeación, formado por dos piezas de acero inoxidable selladas con juntas de Viton<sup>®</sup>, con una cavidad donde se sitúa un disco poroso de acero inoxidable (Mott Corporation) donde se coloca la membrana a analizar. El módulo está situado dentro de una estufa permitiendo realizar el estudio de permeación 35°C. La mezcla de gases a separar llega a este módulo por el lado del retenido y un gas de barrido por el del permeado (Figura 6). Los gases permeados a la salida del módulo se analizaron con un cromatógrafo de gases (Agilent 7820A para Gas Seco y Agilent 3000A para las mezclas de gases  $H_2/CH_4$  y  $CO_2/N_2$ ) cuyos datos se recogían en un ordenador.

En el estudio de permeabilidad de mezclas de gases  $H_2/CH_4$  y  $CO_2/N_2$  se utilizaron caudales de 25 mL(STP)/min de cada uno de los gases a separar y una presión de 38 psia.

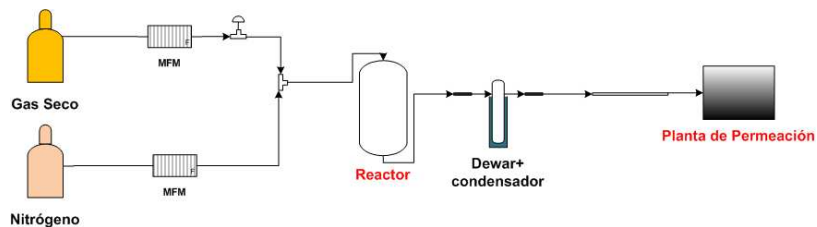
Para el estudio preliminar de la eficacia de dichas membranas para separar un corriente formada por la mezcla de gases característica de la reacción WGS el caudal fue de 60 mL(STP)/min y 65 psia en la zona del retenido.

Los gases de barrido utilizados (Ar para la mezcla  $H_2/CH_4$  y He para Gas Seco y la mezcla  $CO_2/N_2$ ) se introdujeron al módulo a una presión 14,5 psia y con un caudal 1(STP) mL/min.



**Figura 6.** Esquema de la planta de permeación de gases

Para el estudio de la permeabilidad de las membranas sintetizadas, la mezcla de gas seco recorrió toda la instalación de reacción pero sin catalizador y sin pasar por el borboteador. El camino seguido por la corriente hasta la planta de permeación se muestra en la siguiente figura:



**Figura 7.** Esquema del recorrido de la corriente de Gas Seco y  $N_2$  para el estudio de membranas

## 2.6. CARACTERIZACIÓN

Las membranas preparadas se caracterizaron por distintas técnicas (estas técnicas se detallan en el anexo D)

### 2.6.1. XRD

La difracción de rayos X (XRD) se utilizó para determinar si la estructura y los parámetros estructurales del *ZIF-8* sintetizado eran correctos, comparados con los datos obtenidos en un estudio anterior de *ZIF-8* comercial.

El equipo empleado fue un difractómetro modelo D-Max Rigaku (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza) provisto de un ánodo rotatorio y con radiación con difracción  $\text{CuK}\alpha$  (1,541 Å) en el intervalo de 2,5 a 40 y velocidad de barrido de 0,03 grados/s.

### 2.6.2. SEM

La distribución de los cristales en las secciones transversales de algunas membranas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido, observando también la forma de los cristales y midiendo los espesores de las membranas. Se utilizó el equipo FEI FEC Inspect (Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza).

### 2.6.3. Termogravimetría

Se utilizó el equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e del *CREG* para analizar la evolución térmica de las muestras. Se realizó el estudio de membranas y *ZIF-8* sintetizado hasta una temperatura de 850°C con un calentamiento de 10°C/min y 5°C/min respectivamente y flujo de aire de 50 mL (STP)/min.

### 2.6.4. Calorimetría

La variación de la temperatura de transición vítrea de las membranas preparadas y del *Zif-8* sintetizado fue analizada con el equipo Mettler Toledo DSC822e del *CREG*. Para ello las muestras de Udel<sup>®</sup> y Matrimid<sup>®</sup> se analizaron hasta 300°C y 400°C respectivamente.

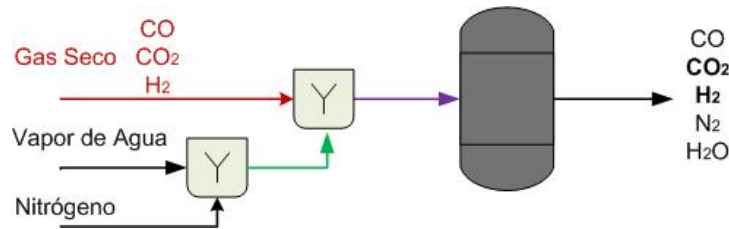
### 2.6.5. Espectrofotometría infrarroja

Se utilizó el análisis de espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para determinar la composición química, vibraciones fundamentales y estructura rotacional vibracional de las membranas. El equipo empleado fue un espectrofotómetro BrukerVertex 70 con detector DTGS y accesorio Golden Gate, con un rango de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

***SIMULACIÓN***

### 3. SIMULACIÓN

En el presente proyecto se realizó la simulación de un reactor de lecho fijo y un reactor de membrana. Ambos reactores son simulados con el mismo programa: el reactor de lecho fijo tiene los parámetros y términos de permeación puestos “a cero”. El gas de alimentación es el empleado en el proceso experimental, es decir una mezcla del llamado “gas seco”, disponible en botella preparada (2 % CO, 78 % H<sub>2</sub>, 20 % CO<sub>2</sub>) con otra mezcla de nitrógeno y vapor de agua. Se simula a una presión constante de 1 atm.



**Figura 8.** Esquema de la planta de reacción de lecho fijo para WGS.

El programa de simulación desarrollado utiliza la herramienta informática “Scientist”, que permite resolver sistemas de ecuaciones con derivadas (Anexo C).

Los parámetros iniciales, como las concentraciones de reactivos (y productos, si los hubiere), temperatura de trabajo, relación vapor/gas seco (*RVG*) [18] son estimados en función de los rangos determinados en cada ocasión, siempre manteniendo constante el dato establecido en el procedimiento experimental para la planta de reacción real: flujo 50 % de gas seco y 50 % de la mezcla vapor y nitrógeno.

Para las dos simulaciones, la cinética de la reacción utilizada es la citada por Ovesen y cols. [6] donde también se trabaja a 1 atm utilizando un catalizador comercial de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual contiene aproximadamente 40% CuO, 22% ZnO y 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La velocidad de reacción de la WGS esta definida como:

$$r_a = r_f(1 - \beta) \quad (\text{ec.5})$$

$$r_f = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [CO]^{0.8} [H_2O]^{0.8} [CO_2]^{-0.9} [H_2]^{-0.9} \quad (\text{ec.6})$$

Donde  $\beta$  indica cuanto se aproxima al equilibrio la reacción.

$$\beta = \frac{1}{K} \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \quad (\text{ec.7})$$

Siendo K la constante termodinámica de equilibrio para la reacción, cuyo valor ha sido ajustado a un polinomio de sexto grado, a partir de los datos obtenidos para la reacción WGS de la biblioteca de la aplicación informática comercial “AspenHysys” (versión 2006.5):

$$K = 2.07360 * 10^{-11} T^6 - 3.9293 * 10^{-8} T^5 + 3.09817 * 10^{-5} T^4 - 1.30432 * 10^{-2} T^3 + 3.10414 T^2 - 3.98378 * 10^2 T + 2.17592 * 10^4 \quad (\text{ec.8})$$

La constante cinética ( $k_0$ ) fue obtenida a partir de los datos experimentales utilizados en el artículo de Koryabkina y cols. [19], en el cual se trabaja con un flujo de alimentación de 118 mL/min, 1 atm de presión y 200°C. Con estos valores obtuvieron una velocidad de reacción por gramo de catalizador de  $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y una energía de activación de 79 kJ/mol.

En el artículo la composición de la corriente de alimentación es:

**Tabla 5.** Concentraciones de los gases de reacción utilizadas en el trabajo de Koryabkina y cols. [19]

<b>CO</b>	7%
<b>CO<sub>2</sub></b>	8.5%
<b>H<sub>2</sub></b>	37%
<b>H<sub>2</sub>O</b>	22%

El caudal total de la corriente de alimentación (118 mL/min) corresponde a 0,044 mol/s. Como se trabaja a 200°C calculamos que la constante de equilibrio K tiene un valor de 228. Ya se tienen todos los datos necesarios para obtener el valor de  $k_0$ :

$$k_0 = 2728 \text{ mol atm}^{0.2}/\text{s}$$

Una vez obtenidos los datos y las ecuaciones cinéticas, se desarrolló la simulación para ambos reactores.

### 3.1. REACTOR DE LECHO FIJO

El realizar una simulación con un reactor de lecho fijo permite elaborar la estructura fundamental del programa, comparar los resultados obtenidos experimentalmente en el laboratorio y validar el funcionamiento del programa de simulación antes de incluir el término de permeación para un reactor de membrana.

El balance de materia global viene dado por:

$$Entra_{flujo} - Sale_{flujo} + Genera - Desaparece = Acumula \quad (\text{ec.9})$$

Se realiza el balance de materia en un elemento diferencial para los diferentes compuestos en estado estacionario en función de los gramos de catalizador,  $z$ .

*Reactivos (CO y H<sub>2</sub>O)*

$$F_i|_z - F_i|_{z+\Delta z} - r_i \Delta z = 0 \quad (\text{ec.10})$$

$$\frac{dF_i}{dz} = -r_i \quad (\text{ec.11})$$

*Productos (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>)*

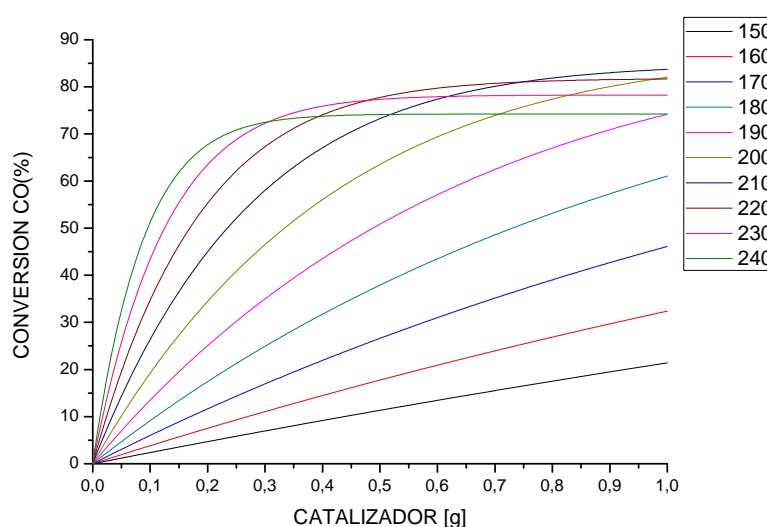
$$F_j|_z - F_j|_{z+\Delta z} + r_j \Delta z = 0 \quad (\text{ec.12})$$



$$\frac{dF_j}{dz} = r_j \quad (\text{ec. 13})$$

A continuación se muestra el efecto que tiene la variación de la temperatura de reacción en la conversión de monóxido de carbono. Las condiciones de operación son: 300 mL/min de caudal, 1 gramo de catalizador y 1 atm de presión en un rango de temperatura entre 150 y 250°C.

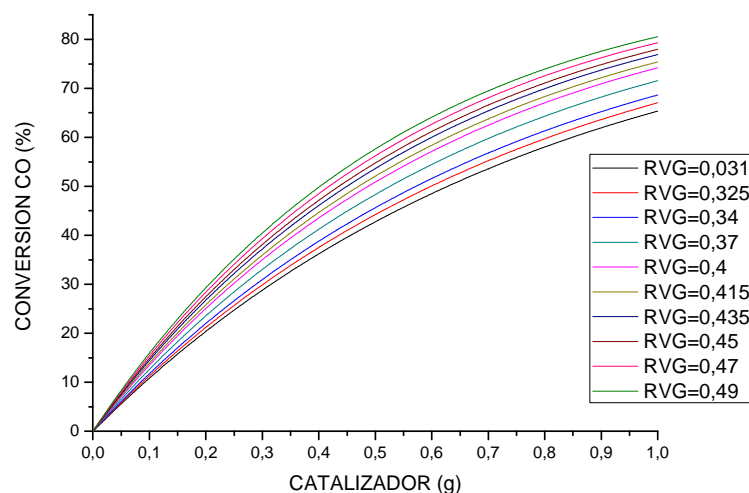
Como se observa en la figura 9, para una misma cantidad de catalizador, la conversión de CO es mayor a medida que aumenta la temperatura. Pero conforme aumenta la temperatura de reacción, disminuye la máxima conversión que alcanza el proceso (conversión de equilibrio), lo que se traduce como una disminución del rendimiento de reacción.



**Figura 9.** Gráfica conversión de CO vs gramos de catalizador en un reactor de lecho fijo (*PFR*) a diferentes temperaturas de reacción.

Para establecer una temperatura óptima de operación, es necesario encontrar una relación entre coste de catalizador y conversión. Esta relación permitiría conocer si se prefiere obtener mayores conversiones de CO, lo que supone un mayor gasto de catalizador (mayor coste económico) y trabajar a bajas temperaturas. O por lo contrario, disminuir el consumo de catalizador y aumentar la temperatura, obteniendo menores cantidades de producto (menor rendimiento).

Se estudió también la variación de la conversión en función de la relación *RVG* para una temperatura constante, 200°C, y una concentración fija de gas seco en la corriente de entrada al reactor del 50%. Como se observa en la siguiente figura, conforme aumenta tal relación (lo que se traduce en un aumento del flujo de vapor de agua) la conversión aumenta. Es el resultado esperado ya que se está aumentando la cantidad de reactivo (la reacción se desplaza hacia la derecha, mejorando así el rendimiento de la reacción).



**Figura 10.** Conversión de CO vs gramos de catalizador en un reactor de lecho fijo (*PFR*), a 200°C, modificando la relación % vapor de agua/% Gas seco (*RVG*).

### 3.2 REACTOR DE MEMBRANA

El reactor de membrana (figura 11) se supone similar al reactor de lecho fijo. Es decir, se trata de un reactor tubular en el que la pared (o una sección de la misma) es una membrana de permeación selectiva de gases. En él se pueden diferenciar dos zonas: retenido y permeado.

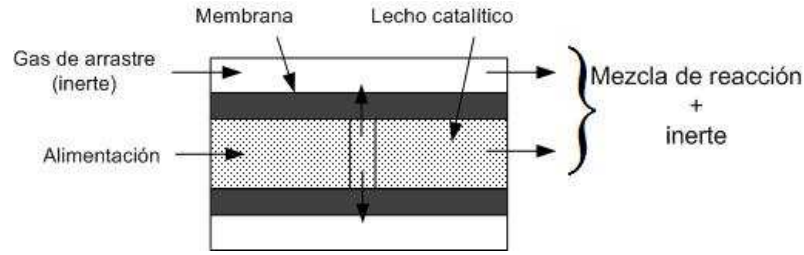
El retenido es por donde entra la corriente de alimentación al reactor y donde se sitúa el catalizador y tiene lugar la reacción *WGS*. Esta enriquecido en los gases para los que la membrana tiene menor selectividad y no son permeados o lo son en menor proporción.

Es decir, el monóxido de carbono reacciona con el vapor de agua en la parte del retenido según la reacción *WGS*:



Parte de todos o algunos de los gases permea a través de la membrana, pasando a la zona de permeado (zona exterior al reactor tubular, convenientemente aislada). Para realizar una simulación precisa del proceso de permeación es necesario disponer de resultados experimentales de flujo de permeación y/o de selectividades de permeación respectivas entre gases para establecer en qué medida cada gas es permeado.

El lado del permeado se enriquece en los gases para los que la membrana es selectiva. En este caso nos interesa que sea selectiva a los productos  $H_2$  y/o  $CO_2$  para desplazar la reacción hacia la derecha y lograr mayores conversiones de CO, sobrepasando incluso el límite termodinámico. En el permeado se considera que no tiene lugar la reacción *WGS*, puesto que no hay catalizador.



**Figura 11.** Reactor de membrana [20]

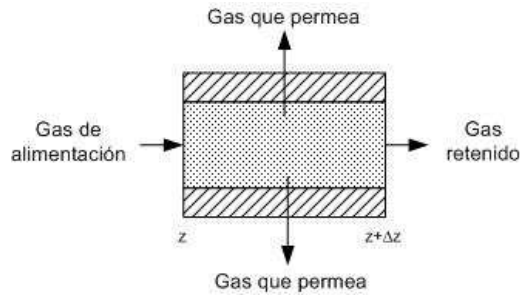
Como se ha mencionado anteriormente, la corriente de alimentación está formada por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con una composición definida dependiendo de las condiciones estudiadas. En ambas partes del reactor los gases son los citados, pero la concentración variará conforme se avance a lo largo del reactor. En el permeado se dispone de una corriente de gas “de barrido” de N<sub>2</sub>.

De esta manera los flujos totales en cada parte vienen dados por:

$$F_{retenido} = F_{rCO} + F_{rH_2O} + F_{rCO_2} + F_{rH_2} + F_{rN_2} \quad (\text{ec.14})$$

$$F_{permeado} = F_{pCO} + F_{pH_2O} + F_{pCO_2} + F_{pH_2} + F_{pN_2} + F_{pN_2, \text{barrido}} \quad (\text{ec.15})$$

Se va realizar el balance para la zona del retenido y para la zona de permeado para cada uno de los compuestos que participan en el proceso.



**Figura 12.** Reactor de membrana [21]

El balance global:

$$Entra_{flujo} - Sale_{flujo} + Genera - Desaparece - Sale_{membrana} = Acumula \quad (\text{ec.16})$$

El término  $Sale_{membrana}$  se refiere al gas que permea.

Se trabaja en condiciones estacionarias, analizando cada término del balance, aplicado a un gas  $k$  en un elemento de longitud  $\Delta z$  del reactor de sección  $A$  (entre corchetes figuran las unidades, para mayor claridad):

$$Entra_{flujo} - Sale_{flujo} = F_{k-1}[\text{mol}/s] - F_k[\text{mol}/s] \quad (\text{ec.17})$$

$$Genera = r_k \left[ \frac{\text{mol}}{\text{sg}_{cat}} \right] * \rho_{lecho} \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right] * \Delta V [\text{m}^3] \quad (\text{ec.18})$$

$$Sale_{membrana} = Permeación_k \left[ \frac{\text{molm}}{\text{m}^2 \text{satm}} \right] * \frac{A}{V} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right] * \frac{1}{\text{espesor}} \left[ \frac{1}{\text{m}} \right] * \Delta V [\text{m}^3] * (P_{retenido} - P_{permeado}) [\text{atm}] \quad (\text{ec.19})$$

$$Desaparece = 0 \quad (\text{ec.20})$$

$$Acumula = 0 \quad (\text{ec.21})$$

Queda:

$$F_{k-1} - F_k + r_k * \Delta z - Permeación_k * \frac{A}{V} * \frac{1}{\rho_{lecho}} * \frac{1}{\text{espesor}} * \Delta z * (P_{k,retenido} - P_{k,permeado}) = 0 \quad (\text{ec.22})$$

Aplicando el método diferencial:

$$\frac{-dF_k}{dz} + r_k - Permeación * \frac{A}{V} * \frac{1}{\rho_{lecho}} * \frac{1}{\text{espesor}} * (P_{k,retenido} - P_{k,permeado}) = 0 \quad (\text{ec.23})$$

Donde

$$\begin{aligned} P_{k,retenido} &= 3 \text{ atm} \\ P_{k,permeado} &= 1 \text{ atm} \\ \Delta z &= \rho_{lecho} * \Delta V \end{aligned} \quad (\text{ec.24})$$

Para cada una de las partes en las que hemos diferenciado el reactor de membrana se obtiene las siguientes ecuaciones para los reactivos  $i$  y para los productos  $j$ :

Retenido:

Reactivos:

$$\frac{-dF_i}{dz} + (-r_i) - Permeación * \frac{A}{V} * \frac{1}{\rho_{lecho}} * \frac{1}{\text{espesor}} * (P_{i,retenido} - P_{i,permeado}) = 0 \quad (\text{ec.25})$$

Productos:

$$\frac{-dF_j}{dz} + r_j - Permeación * \frac{A}{V} * \frac{1}{\rho_{lecho}} * \frac{1}{\text{espesor}} * (P_{j,retenido} - P_{j,permeado}) = 0 \quad (\text{ec.26})$$

Permeado:

Reactivos:

$$\frac{-dF_i}{dz} + \text{Permeación} * \frac{A}{V} * \frac{1}{\rho_{lecho}} * \frac{1}{\text{espesor}} * (P_{i,retenido} - P_{i,permeado}) = 0 \quad (\text{ec.27})$$

Productos:

$$\frac{-dF_j}{dz} + \text{Permeación} * \frac{A}{V} * \frac{1}{\rho_{lecho}} * \frac{1}{\text{espesor}} * (P_{j,retenido} - P_{j,permeado}) = 0 \quad (\text{ec.28})$$

Para realizar la simulación se ha considerado un sistema de reactor de membrana constituido por un reactor de 0,15 m de longitud y 0,008 m de diámetro interno. El lecho tiene una densidad de 460100 g/m<sup>3</sup>.

Una vez que se tiene el programa, se van a realizar estudios a distintas temperaturas. Los parámetros estudiados son la conversión de CO conforme se avanza a lo largo del reactor y el producto de los números adimensionales Peclet\*Damköhler. Estos números son característicos en la teoría de reactores y mecánica/dinámica de fluidos y se definen:

Número de Damköhler

$$Da = \frac{\text{tasa de reacción}}{\text{tasa de flujo}} \quad (\text{ec.29})$$

Número de Peclet

$$Pe = \frac{\text{tasa de flujo}}{\text{tasa de difusión}} = \frac{Ul}{Di} \quad (\text{ec.30})$$

Donde l es el término de longitud característica que determina el comportamiento mecánico del fluido y U es la velocidad de tubo vacío o superficial y Di es la difusividad del gas i [22].

En nuestro caso como tenemos flujo a través de una membrana redefinimos el Peclet como:

$$Pe = \frac{\text{tasa de flujo}}{\text{tasa de permeación}} \quad (\text{ec.31})$$

Donde la permeación depende de medidas experimentales en membranas. El Peclet se refiere al producto que más permea a través de la membrana, puesto que esto es lo que determina cuánto se puede desplazar el equilibrio de la reacción hacia la derecha (productos). A mayor permeación del producto, mayor desplazamiento y por tanto mayor conversión de reactivos. Esto siempre es cierto salvo que uno o ambos de los reactivos tengan un valor de permeación similar o incluso superior al de uno o ambos de los productos. En el caso de que sea similar, la membrana no modificará el equilibrio aunque sí la cinética de reacción, puesto que se estará perdiendo reactivo/s en el lado del

permeado. Si la permeación de reactivo/s es superior a la de producto/s entonces el efecto es claramente negativo, disminuyendo la conversión de reactivos además de por la pérdida de los mismos por permeación, también por el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda.

El producto de los números de Peclet y Damköhler queda definido, por tanto, así:

$$Pe \cdot Da = \frac{\text{tasa de flujo}}{\text{tasa de difusión}} * \frac{\text{tasa de reacción}}{\text{tasa de flujo}} = \frac{\text{tasa de reacción}}{\text{tasa de difusión}} \quad (\text{ec.32})$$

$$= \frac{\text{velocidad de reacción}/V}{\text{velocidad de permeación}/V} = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{velocidad de permeación}}$$

Lo que interesa es que el término de permeación sea lo mas aproximado posible al de reacción. Si la velocidad de permeación es muy pequeña respecto de la velocidad de reacción, quiere decir que la membrana tiene poco efecto, y lo mas adecuado sería utilizar un reactor de lecho fijo.

Una relación  $Pe \cdot Da = 1$  sería lo ideal, puesto que todo el producto permearía.

A continuación se muestra el estudio preliminar realizado para un reactor de membrana utilizando las condiciones que requieren las diferentes membranas que se van a sintetizar en el presente proyecto. Las permeabilidades de los gases ( $H_2$ ,  $CO$  y  $N_2$ ) han sido obtenidas mediante las mediciones de permeabilidades realizadas en el *CREG* para las diferentes membranas (Tabla 6).

**Tabla 6.** Valores de permeabilidades (Barrer) para las diferentes membranas estudiadas

	$H_2$	$CO_2$	$N_2$
<b>Matrimid<sup>®</sup></b>	30.4	7.6	0.28
<b>Udel<sup>®</sup></b>	11.8	5.9	0.31
<b>Matrimid<sup>®</sup>-ESM</b>	46.9	14.9	0.27
<b>Udel<sup>®</sup>- ZIF-8</b>	26.27	7.91	0.58

Las condiciones de operación en el lecho catalítico son: 300 mL/min de caudal, 0,4 de *RVG*, 1 gramo de catalizador, densidad 46010 g/m<sup>3</sup>, membrana con 90 μm de espesor y reactor con 0,008 m de diámetro interno.

La primera simulación se realizó a una temperatura de 200°C. Para ello, vamos a trabajar con una membrana cuyo polímero constituyente será Matrimid<sup>®</sup>, al tener una temperatura de transición vítrea es 316,7°C [14]. El otro polímero, Polisulfona Udel<sup>®</sup>, tiene una temperatura de transición vítrea de 190 °C aprox.

A partir de los datos disponibles, se realiza un estudio de la influencia de la selectividad  $H_2/CO$  en la conversión de la reacción. Para ello se dieron diferentes valores de

selectividades,  $S_{H_2/CO}$ . La permeabilidad de CO se obtiene sustituyendo los parámetros conocidos (permeación de  $H_2$ ) en la ecuación 3. Para la permeabilidad del vapor de agua se considera un valor fijo de 0,1 Barrer.

**Tabla 7.** Valores de selectividades utilizados para la simulación de un reactor de membrana con Matrimid<sup>®</sup>

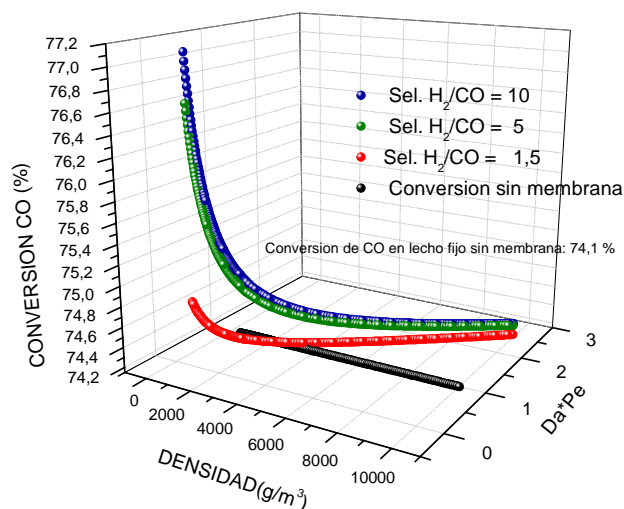
$S_{H_2/CO}$	0.5	1.5	5	10
Permeabilidad CO (Barrer)	60.8	20.27	6.08	3.04

Para cada valor de selectividad, se estudió la variación de la conversión de CO para una masa de catalizador dada (masa total: 1 gramo). Como se acaba de explicar, el efecto positivo de la membrana en el reactor viene dado cuando el producto  $Da \cdot Pe$  es bajo (la tasa de reacción es similar a la tasa de permeación del producto). Es por tanto necesario ajustar la masa de catalizador a la tasa de permeación de productos. Por ello, se ha tomado como variable independiente la densidad de catalizador en el lecho. Se ha ajustado la longitud del lecho para que la masa total de catalizador siempre sea de 1 gramo. De este modo, al diluir la presencia de catalizador disminuye la tasa de reacción que adecúa a la de permeación de producto/s, aumentando el área de permeación. En nuestro caso, el producto con mayor permeación es el  $H_2$  (Tabla 6), por lo que este gas va a ser el indicativo del desplazamiento de la reacción debida a la membrana.

Los resultados se muestran en la Figura 13. Se puede apreciar que es necesario disminuir la densidad de catalizador en el lecho desde los 640100 g/m<sup>3</sup> hasta valores por debajo de los 2000 para observar un fuerte efecto en la conversión de CO. En efecto, la permeación es muy baja comparada con la tasa de reacción para un lecho catalítico sin diluir. Es preciso utilizar un sólido con 1000 veces menos actividad para que la membrana afecte de manera positiva a la reacción.

Este resultado supone la necesidad de un mayor flujo de permeación. Esto se podría lograr:

1. Con membranas de mayor relación superficie/volumen;
2. Con membranas intrínsecamente mas permeables;
3. Con membranas de menor espesor.

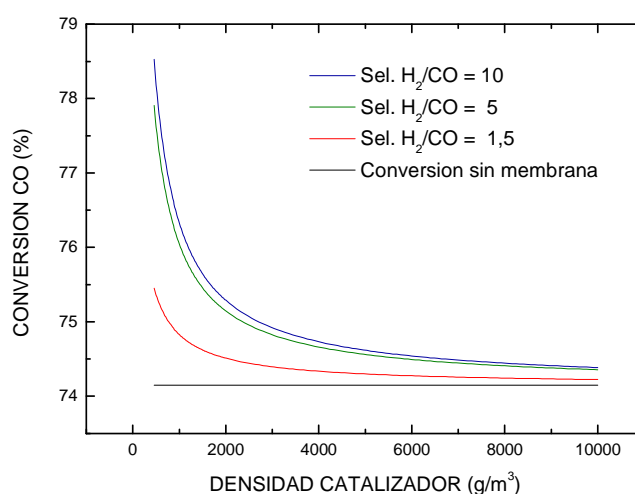


**Figura 13.** Gráfica obtenida con la simulación de reactor de membrana para la reacción WGS para distintos valores de selectividad y densidad catalítica del lecho. Membrana de Matrimid® pura.

Manteniendo la misma temperatura de reacción, se estudió el efecto que tiene el utilizar membranas con un 8% en carga inorgánica, constituida por esferas de sílice mesoporosas. La respuesta del programa de simulación (Figura 14) fue similar al variar la selectividad de hidrógeno/monóxido de carbono. La conversión obtenida en un reactor de lecho fijo sin membrana se puede apreciar en la línea recta, con un valor inferior a la conversión con membrana.

**Tabla 8.** Valores de selectividades utilizados para la simulación de un reactor de membrana con Matrimid® y 8% en peso de esferas de sílice mesoporosas

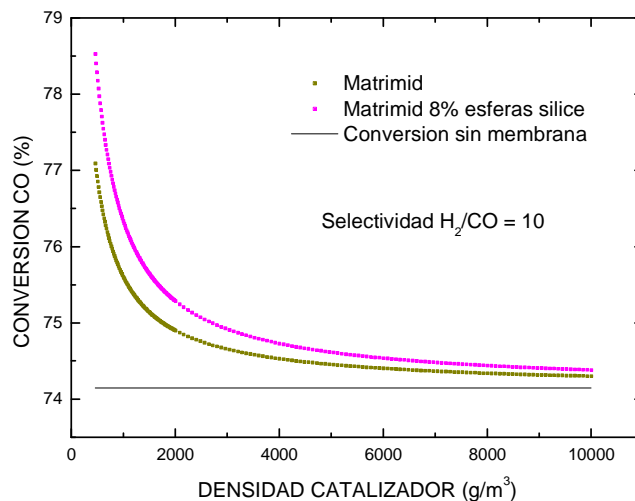
$S_{H_2/CO}$	0.5	1.5	5	10
Permeabilidad CO (Barrer)	76.8	25.6	7.68	3.84



**Figura 14.** Gráfica obtenida con la simulación de reactor de membrana para la reacción WGS para distintos valores de selectividad y densidad catalítica del lecho para Matrimid® con 8% de esferas de sílice.



Para una selectividad dada, por ejemplo 10, el efecto de incorporar un 8 % de esferas de sílice (membrana Matrimid<sup>®</sup>-ESM) mejoró notablemente la conversión de CO en el reactor (Figura 15). Este efecto se aprecia en mayor medida cuanto más baja es la densidad de catalizador en el lecho (es decir, a valores de  $Da*Pe$  pequeños).



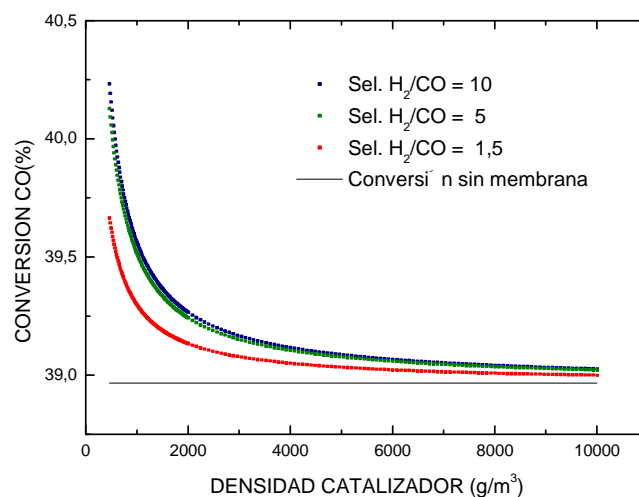
**Figura 15.** Comparación entre membrana de Matrimid<sup>®</sup> pura y Matrimid<sup>®</sup> con 8% de esferas de sílice. Conversión en lecho fijo sin membrana: 74,1.

A continuación, se cambió la temperatura de reacción a 175°C. Temperatura a la que la polisulfona Udel<sup>®</sup> puede trabajar, pues su temperatura de transición vítrea es de 190°C. Las condiciones del lecho catalítico se consideran las mismas que en las simulaciones anteriores.

**Tabla 9.** Valores de selectividades utilizados para la simulación de un reactor de membrana con Udel<sup>®</sup>

$S_{H_2/CO}$	0.5	1.5	5	10
Permeabilidad CO (barrer)	23.6	7.87	2.36	1.18

Al igual que en la simulación anterior, la selectividad influye en una mayor conversión de reactivos, con un efecto más acusado a menores valores de densidad catalítica ( $Da*Pe$ ).



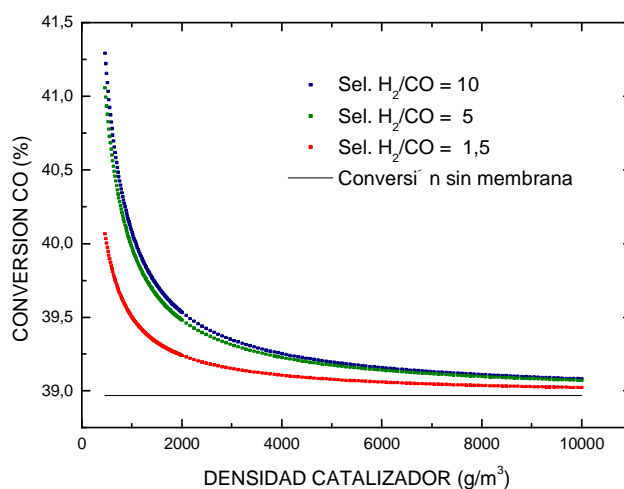
**Figura 16.** Gráfica obtenida con la simulación de reactor de membrana para la reacción WGS para distintos valores de selectividad y densidad catalítica del lecho para Udel<sup>®</sup> puro.

Manteniendo la misma temperatura de reacción, 175°C, se estudió el efecto que tiene el utilizar membranas con una carga del 5,4% en peso de nanocristales (ZIF-8).

Comparando las figuras 16 y 17, sí que se observa una mejora en las conversiones alcanzadas para una densidad determinada. Esta mejora, al igual que en las membranas anteriores, se produce cuando la carga de catalizador está más diluida (es decir, a valores de  $Da \cdot Pe$  pequeños).

**Tabla 10.** Valores de selectividades utilizados para la simulación de un reactor de membrana con Udel<sup>®</sup> y nanocristales de ZIF-8.

$S_{H_2/CO}$	0.5	1.5	5	10
Permeabilidad CO (Barrer)	52.54	17.51	5.25	2.63



**Figura 17.** Gráfica obtenida con la simulación de reactor de membrana para la reacción WGS para distintos valores de selectividad y densidad catalítica del lecho para Udel<sup>®</sup> con nanocristales de ZIF-8.

Se puede observar cómo las membranas basadas en Udel<sup>®</sup> pueden ofrecer una conversión de monóxido de carbono inferior a las membranas basadas en Matrimid<sup>®</sup>. Esto es debido fundamentalmente a la diferencia en la temperatura de reacción, que viene impuesta por la distinta temperatura de transición vítrea entre ambas. La presencia de la carga porosa (esferas de sílice en Matrimid<sup>®</sup> y ZIF-8 en Udel<sup>®</sup>) permite mejorar los resultados de la reacción, aumentando la conversión de CO.

En cualquier caso, para las condiciones experimentales estudiadas, se está lejos de la conversión de equilibrio, puesto que las presiones parciales de los reactivos (en la alimentación, para una relación vapor/gas seco de 0,4) son elevadas (20% CO<sub>2</sub> y 78% H<sub>2</sub>) frente a los reactivos (1% CO y 20% H<sub>2</sub>O). No obstante, la presencia de la membrana es beneficiosa, puesto que desplaza la conversión de CO hacia valores superiores, siempre con valores bajos de densidad catalítica (por debajo de 2000 g/m<sup>3</sup>).

## ***RESULTADOS***

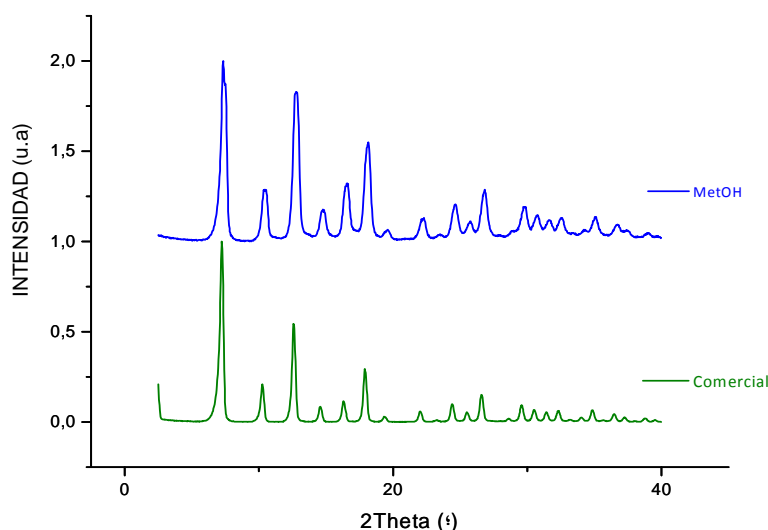
## 4. RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE NANOCRISTALES DE ZIF-8

Los nanocristales de ZIF-8 sintetizados en el laboratorio se caracterizaron mediante técnicas analíticas de difracción de rayos X y termogravimetría.

#### 4.1.1 Caracterización XRD

Se realizó el análisis de *XRD* a los nanocristales de *ZIF-8* sintetizados. Para comprobar que dichas síntesis fueron correctas se compararon con los resultados de *ZIF-8* comercial obtenidos mediante el mismo estudio. En la figura 18 se muestra esta comparación y se observa que los picos del material sintetizado corresponden con los obtenidos con el material comercial.

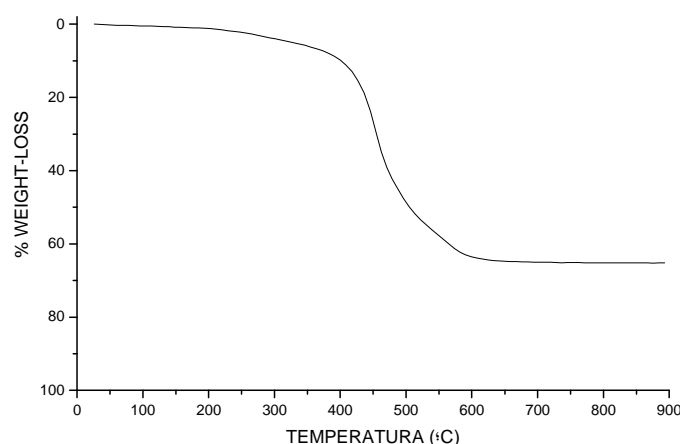


**Figura 18.** Difractograma del *ZIF-8* sintetizado con metanol y comercial

#### 4.1.2 Caracterización TGA

El análisis termogravimétrico de los nanocristales de *ZIF-8* sintetizados (figura 19) se realizó hasta una temperatura de 850°C con un calentamiento de 5°C/min y flujo de aire de 50 mL (STP)/min.

Los nanocristales de *ZIF-8* fueron previamente activados a 200°C en una estufa de vacío durante 2 horas. En la gráfica se observa que hasta 200°C existe una mínima pérdida de carga (1%) que pertenece a restos de disolvente (metanol) que no ha sido eliminado mediante la activación. A partir de 200°C comienza una pérdida progresiva que corresponde con la degradación del material orgánico (aproximadamente 64,2%). La pérdida de masa finaliza a 700°C, quedando ZnO (44,8% de materia inorgánica).



**Figura 19.** TGA de nanocristales de *ZIF-8* sintetizado con metanol y tratado a 200°C

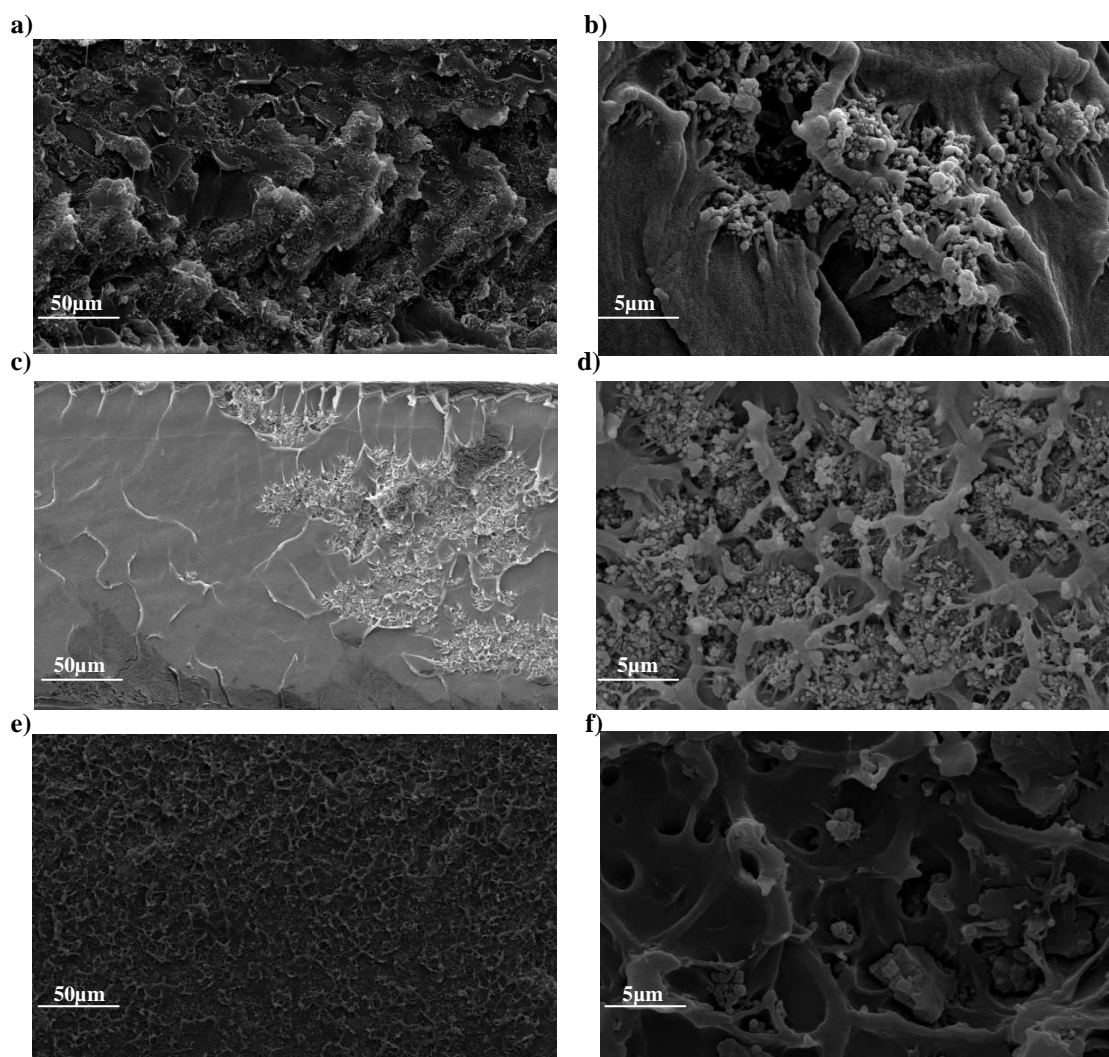
## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

### 4.2.1 Caracterización SEM

A continuación se discute la preparación de membranas mixtas con nanocristales de *ZIF-8*. Las membranas mixtas se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 2.2. La caracterización con microscopio electrónico se realiza sobre la sección transversal de las membranas. Los cortes transversales se realizaron tras sumergir las membranas en nitrógeno líquido.

En las figuras 20, 21 y 22 se muestran imágenes de *SEM* de membranas mixtas de *ZIF-8* y polímero sintetizadas. Las figuras 20.a y 20.b corresponden al corte transversal de una membrana, con un 8% en peso de *ZIF-8*, sintetizada mediante el método 1. Se observa que la distribución de los cristales no es uniforme, y que no existe una buena interacción entre el *ZIF-8* y el polímero debido a que el *ZIF-8* no se dispersa y forma aglomerados. Para comprobar que la mala interacción de los reactivos era consecuencia de utilizar *ZIF-8* seco, se estudió una nueva membrana sintetizada siguiendo el método 2 (*ZIF-8* seco disuelto en cloroformo). Las imágenes de *SEM*, imágenes 20.c y 20.d, confirman que el *ZIF-8* no se dispersa una vez que ha sido secado, impidiendo la correcta interacción con el polímero dando lugar a membranas poco adecuadas al contener espacios vacíos.

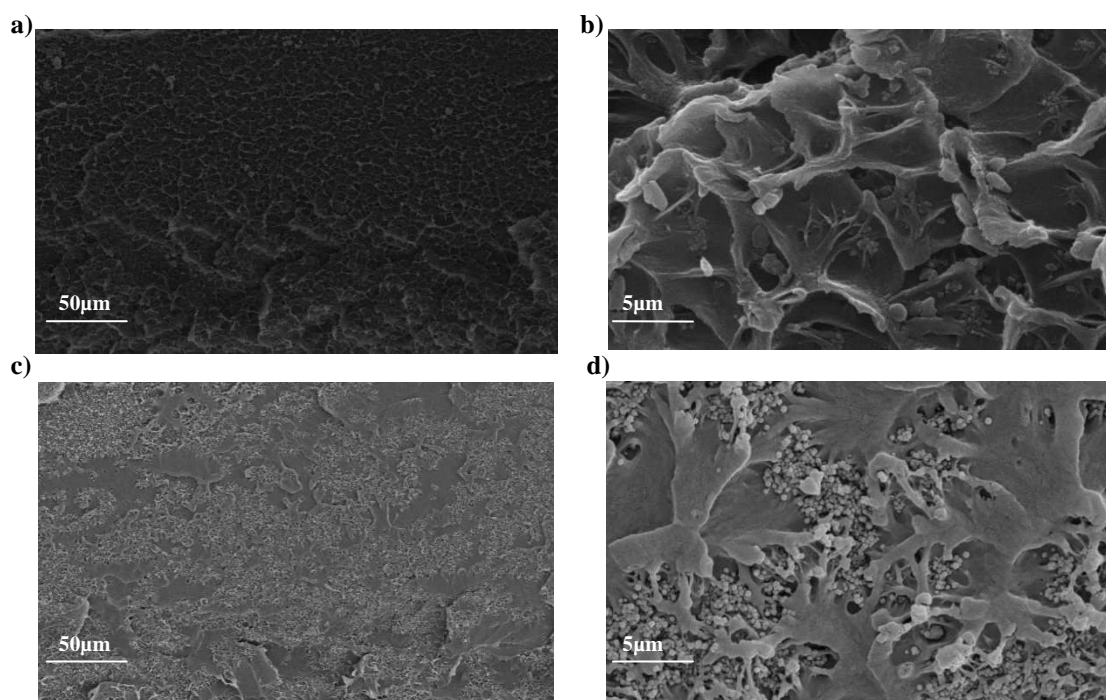
Las imágenes 20.e y 20.f corresponden a membranas sintetizadas con un 8 % en peso de *ZIF-8* comercial, método 3. Se observa que los cristales se distribuyen uniformemente sin formar aglomerados. Las partículas de *ZIF-8* están embebidas por el polímero.



**Figura 20.** Imágenes *SEM* de las membranas: **a) y b)** 8% *ZIF-8* sintetizado y secado a temperatura ambiente; **c) y d)** 8% *ZIF-8* sintetizado y sometido a ultrasonidos; **e) y f)** 8% *ZIF-8* comercial.

Tras comprobar que los nanocristales de *ZIF-8* no podían ser dispersados una vez secados, se sintetizaron membranas con nanocristales húmedos. Las imágenes 21.a, 21.b, 21.c y 21.d pertenecen a membranas sintetizadas siguiendo el método 4 con un 4% en peso de *ZIF-8*.

En la membrana sintetizada con Udel® (figuras 21.a y 21.b) se observa que los nanocristales de *ZIF-8* se distribuyen uniformemente y los aglomerados disminuyen notablemente si se comparan con las membranas sintetizadas por el método 1, consiguiendo una mejor dispersión de los nanocristales, que se asemeja a la obtenida con el material comercial. En esta membrana se observa la existencia de deformación elástica como consecuencia de la fuerte interacción entre los nanocristales y el polímero [15, 23]. En la membrana sintetizada utilizando Matrimid® (figuras 21.c y 21.d) el resultado obtenido es el contrario. Existe una distribución no uniforme del material, así como la existencia de aglomerados.

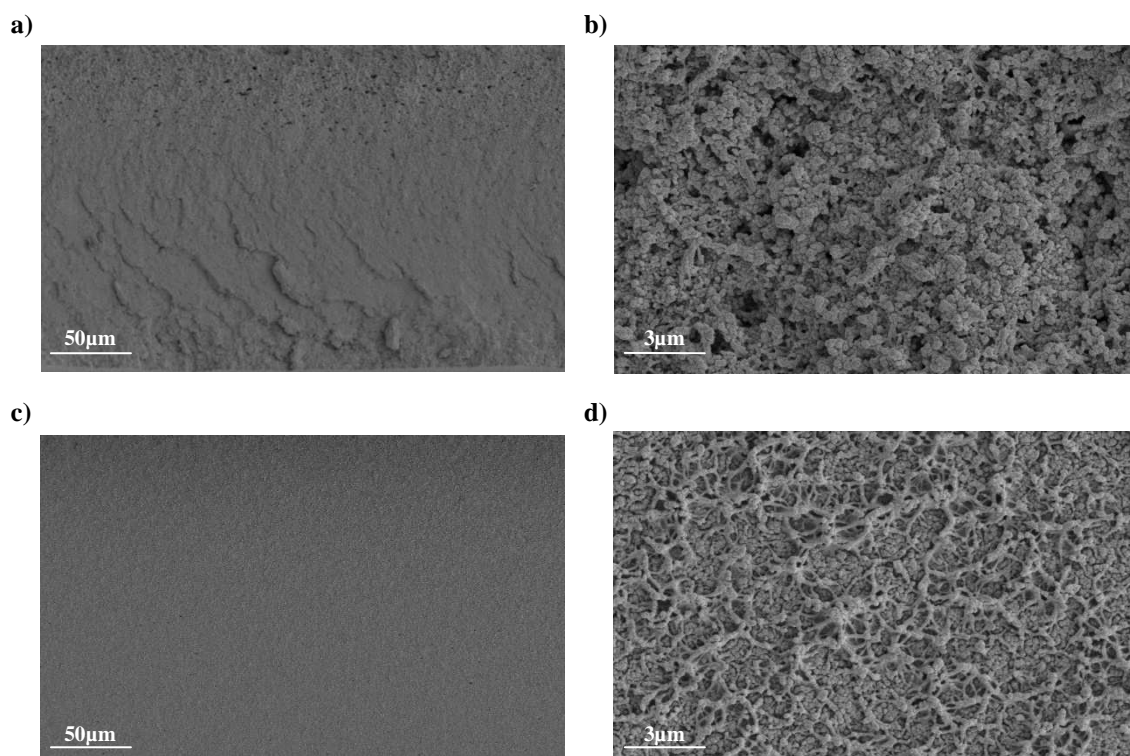


**Figura 21.** Imágenes *SEM* de las membranas: **a) y b)** 4% *ZIF-8* sintetizado sin secar y Udel®; **c) y d)** 4% *ZIF-8* sintetizado sin secar y Matrimid®.

A partir de los resultados obtenidos por Ordonez y cols [23], se decidió realizar un análisis previo de las membranas preparadas con *ZIF-8* seco, aumentando la carga de nanocristales para ambos polímeros hasta 17,5% y 26,6% en peso de nanocristales para Udel® y Matrimid®, respectivamente. Los nanocristales de *ZIF-8* poseen un gran área superficial, lo que debería favorecer la interacción del material con el polímero permitiendo aumentar la carga de la membrana y evitar así la mala distribución en la membrana y la presencia de posibles espacios vacíos [23]. En la figura 22 se observa, para ambos polímeros, una distribución homogénea de los nanocristales de *ZIF-8*, si bien los espacios vacíos que se apreciaban en las membranas con menor carga siguen siendo notables. A pesar de obtener una mejora en la interacción con el polímero, la interacción nanocristales-polímero no es lo suficientemente fuerte para romper los aglomerados de *ZIF-8*. Se puede sacar la conclusión que la utilización de *ZIF-8* seco no es viable.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos con *SEM*, se decidió seguir el método 4 para la síntesis de membranas con nanocristales de *ZIF-8*. Se realizaron 2 membranas de las diferentes cargas (0, 5.4, 17 y 30.3% en peso de *ZIF-8*) para cada polímero.





**Figura 22.** Imágenes *SEM* de las membranas: **a) y b)** 17,5% *ZIF-8* sintetizado sin secar y Udel®; **c) y d)** 26,6% *ZIF-8* sintetizado sin secar y Matrimid®.

A continuación se discutirá los resultados obtenidos de los estudios realizados a las membranas con nanocristales de *ZIF-8* (0, 5.4, 17 y 30.3% en peso de *ZIF-8*) sintetizadas mediante el método 4 y membranas con esferas de sílice mesoporosas (0 y 8% en peso).

Las imágenes *SEM* de las membranas sintetizadas para el estudio de la permeabilidad y selectividad de los gases empleados en la reacción *WGS* se pueden ver en el anexo E. Las membranas sintetizadas con nanocristales de *ZIF-8* presentan una distribución homogénea de la carga por toda la membrana. Se aprecia un buen contacto interfacial entre los polímeros (Matrimid® y Udel®) y los nanocristales pero no es lo suficientemente fuerte para romper los aglomerados que forma el *ZIF-8*. Estos aglomerados son más apreciables conforme aumenta la carga de material. Independientemente de la carga de nanocristales se observa la aparición de espacios vacíos. Estos huecos son probablemente debidos a que el metanol utilizado para la síntesis de los nanocristales no ha sido eliminado completamente. De este modo, al activar la membrana en la estufa de vacío (a 120°C y 180°C para Udel® y Matrimid®, respectivamente) los restos de metanol son eliminados dejando libre el espacio que ocupaba.

Las membranas que contienen esferas de sílice mesoporosas presentan al igual que las membranas con *ZIF-8* una distribución homogénea, pero además las esferas no forman aglomerados y quedan perfectamente embebidas con el polímero [24].

#### 4.2.2 Caracterización TGA

Las membranas sintetizadas se sometieron a un análisis termogravimétrico sintetizado hasta una temperatura de 850°C con un calentamiento de 10°C/min y flujo de aire de 50 mL (STP)/min.

Mediante este estudio es posible calcular con exactitud la concentración de esferas de sílice mesoporosas y de nanocristales de *ZIF-8* que posee cada membrana. [Hay que tener en cuenta que la preparación según el método 4 implica una cierta dosis de incertidumbre en cuanto a la carga real de *ZIF-8* incluida en la membrana, puesto que no se pesa una cantidad exacta de muestra seca (como en los otros métodos) sino que se toma una dispersión del mismo.] En el caso de las membranas con esferas de sílice mesoporosas, después del análisis *TGA*, el porcentaje del material inorgánico corresponde con el porcentaje de peso remanente, al ser el único compuesto que no se elimina al final. Para las membranas con nanocristales de *ZIF-8*, el porcentaje final corresponde al material inorgánico que contiene la muestra (ZnO). Durante el estudio termogravimétrico de las membranas con nanocristales, no solo se ha degradado el polímero sino también la parte orgánica que constituye el *ZIF-8*. Esta cantidad orgánica de los nanocristales es posible calcularla una vez conocido el porcentaje de material inorgánico con ayuda de los datos obtenidos con *TGA* realizada al material (apartado 4.1.2).

Los termogramas obtenidos se encuentran en el Anexo F.

Las membranas sintetizadas únicamente con Matrimid<sup>®</sup> no presentan pérdida de masa hasta una temperatura de 400°C, lo que significa que durante la activación de la membrana en la estufa de vacío a 180°C se ha eliminado todo el disolvente. A partir de esta temperatura comienza la descomposición del polímero. La completa degradación del polímero se consigue en torno a 700°C, obteniendo una carga final del 0% en masa.

En las membranas que contienen esferas de sílice mesoporosas la pérdida de peso no empieza antes de 400°C, lo que indica que el disolvente no queda atrapado en los poros de las esferas. La gráfica obtenida es similar a la correspondiente a una membrana de Matrimid<sup>®</sup> pura, aunque el valor final no es cero: la pérdida de masa corresponde a la parte del material orgánico (polímero) de manera que lo que queda al final es el porcentaje de material inorgánico que contiene la membrana.

En los resultados obtenidos para las membranas con nanocristales de *ZIF-8* y Matrimid<sup>®</sup> se observa que la pérdida de masa comienza alrededor de 200°C, temperatura que corresponde con el inicio de la degradación de los nanocristales (Figura 19). La degradación del material orgánico termina a una temperatura aproximada de 700°C, coincidiendo con la temperatura a la que termina de degradarse el polímero. De esta manera, lo que queda al final del estudio termogravimétrico es el material inorgánico de la membrana, que corresponde a ZnO.

En la membrana con polisulfona pura la masa se mantiene constante hasta 475 °C aproximadamente, temperatura a la cual comienza la degradación, lo que dura hasta los 700°C.

Al igual que pasaba en las membranas sintetizadas con nanocristales de *ZIF-8* y Matrimid® el material orgánico de los nanocristales comienza a degradarse a partir de 200°C, La degradación del material orgánico de la membrana termina a una temperatura próxima a 700°C quedando únicamente ZnO.

**Tabla 11.** Porcentajes de nanocristales de *ZIF-8* y esferas de sílice mesoporosa con los que se han preparado las membranas y los obtenidos del análisis *TG*. Donde P corresponde a Udel® y M a Matrimid®

<i>Membrana</i>	<i>%Nominal</i>	<i>%TGA</i>
<b>P03</b>	5,4	2,4
<b>P04</b>	5,4	13,8
<b>P05</b>	17	19,1
<b>P06</b>	17	15,9
<b>P07</b>	22,3	27,8
<b>P08</b>	30,3	30,3
<b>M03</b>	5,4	6,4
<b>M04</b>	5,4	14,0
<b>M05</b>	17,0	15,6
<b>M06</b>	17,0	15,4
<b>M07</b>	30,3	21,4
<b>M08</b>	8	6,3
<b>M09</b>	8	6,7

#### 4.2.3 Caracterización DSC

Con los análisis *DSC* realizados se estudió el efecto que tiene la adición del *ZIF-8* y de las esferas de sílice en la temperatura de transición vítrea (*Tg*) de la membrana. La temperatura de transición vítrea da una idea cualitativa de la flexibilidad de las cadenas de polímero.

En el anexo G se muestran los datos obtenidos de las temperaturas de transición vítrea para las distintas membranas sintetizadas. Se observa que en las membranas sintetizadas con Matrimid® se produce un aumento de la temperatura de 316,7°C del polímero puro a 339°C al incorporar esferas de sílice, las presencia de nanocristales también varía dicha temperatura. Por el contrario, las membranas sintetizadas con nanocristales de *ZIF-8* y Udel® no presentan un aumento de la *Tg* conforme aumenta la masa de *ZIF-8*, permaneciendo aproximadamente a 190°C.

Esto indica que las propiedades térmicas de la polisulfona no se ven afectadas por la presencia de nanocristales de *ZIF-8*. En cambio con la incorporación de esferas de sílice mesoporosa y *ZIF-8* si existe una variación de las propiedades térmicas, y por lo tanto de la rigidez y la limitación de movimiento de la Matrimid® [24].

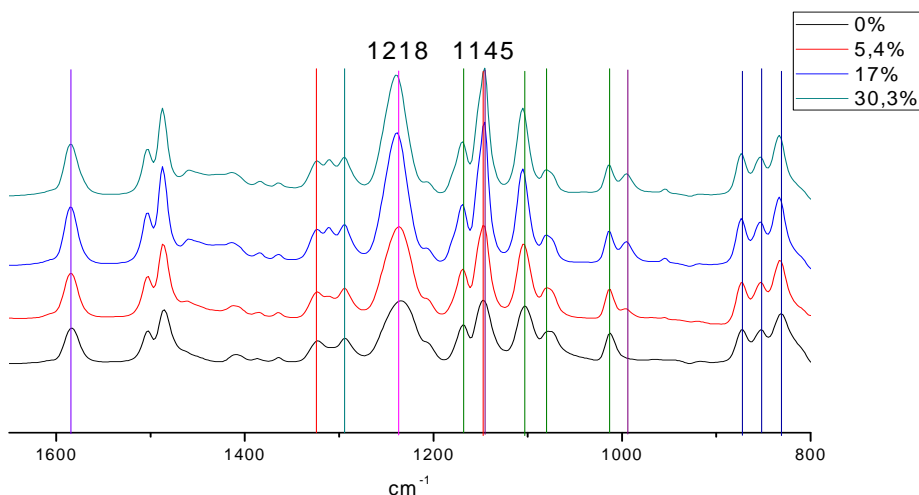
#### 4.2.4 Caracterización FTIR

Se realizó un análisis *FTIR* de todas las membranas preparadas. De estos resultados se ha elegido uno para cada masa nanocristales de *ZIF-8*.

Para ambos polímeros se ha marcado con líneas verticales los picos específicos correspondientes a distintas vibraciones.

Las membranas sintetizadas con Udel<sup>®</sup>, figura 23, presentan picos (-) a 1013, 1080, 1103 y 1168  $\text{cm}^{-1}$  que son debidos a las vibraciones de extensión de los enlaces C-C. A 1147 y 1324  $\text{cm}^{-1}$  (-) se observan picos de vibraciones correspondientes a Ar-SO<sub>2</sub>-Ar, donde Ar corresponde al grupo aromático. Los picos marcados en azul (-) a 831,852 y 872  $\text{cm}^{-1}$  se deben a movimientos de sacudida de C-H. El pico a 1294  $\text{cm}^{-1}$  (-) corresponde a vibraciones simétricas de extensión de S=O y la línea rosa (-) marca el pico que corresponde a las vibraciones de Ar-O-Ar a 1218  $\text{cm}^{-1}$ [24].

En la gráfica puede comprobarse que en todos los casos aparecen los picos debidos al polímero, es decir los que corresponden a enlaces C-C, Ar-SO<sub>2</sub>-Ar, Ar-O-Ar, C-H y S=O. Conforme se aumenta la carga de *ZIF-8*, los picos correspondientes a los enlaces C-N que aparece a 990 y 1145  $\text{cm}^{-1}$ (-) y C=N a 1580  $\text{cm}^{-1}$  (-) aumentan, principalmente el correspondiente a C-N (1145  $\text{cm}^{-1}$ ). Se observa un desplazamiento en el pico correspondiente al enlace Ar-O-Ar (1218  $\text{cm}^{-1}$ ) debido a la interacción entre los nanocristales de *ZIF-8* y el polímero. El pico del enlace Ar-SO<sub>2</sub>-Ar (1147  $\text{cm}^{-1}$ ) se encuentra enmascarado por el aumento de intensidad que experimenta el pico de C-N a 1145  $\text{cm}^{-1}$  por la incorporación de los nanocristales.

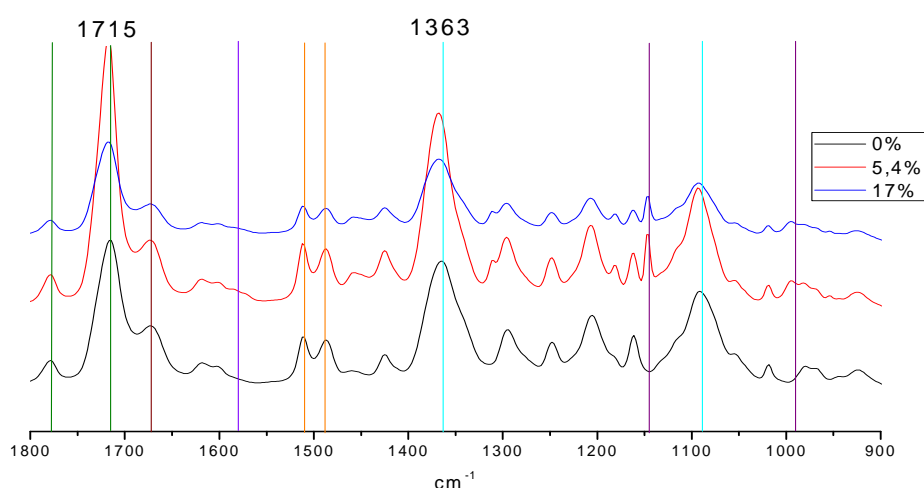


**Figura 23.** *FTIR* de membranas de Udel<sup>®</sup> con diferentes porcentajes de nanocristales de *ZIF-8*. Las líneas verticales indican picos correspondientes a vibraciones de enlaces.

Los resultados de *FTIR* de las membranas sintetizadas con Matrimid<sup>®</sup> se muestran en la figura 24. En todas las membranas se observa que aparecen los picos de los enlaces característicos del polímero. A 1778 y 1715  $\text{cm}^{-1}$  (-) aparecen los picos de vibraciones

correspondientes al C=O de la imida y a  $1672\text{ cm}^{-1}$  (-) al C=O de la benzofenona. Los picos a  $1510$  y  $1488\text{ cm}^{-1}$ (-) pertenecen a las vibraciones del grupo fenil mientras que los picos marcados en azul claro (-) a  $1363$  y  $1089\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con el enlace C-N-C del anillo de la imida [23]. Como ocurre con las membranas de polisulfona, los picos correspondientes a los enlaces del ZIF-8 quedan enmascarados por el polímero. A  $990$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$ (-) se encuentran las vibraciones del enlace C-N y la del enlace C=N a  $1580\text{ cm}^{-1}$  (-).

Las bandas de las membranas presentan cambio en el pico correspondiente al enlace C-N-C de la imida ( $1363\text{ cm}^{-1}$ ) conforme aumenta el peso de nanocritales lo que indica que existe una interacción con el polímero.



**Figura 24.** FTIR de membranas de Matrimid® con diferentes porcentajes de nanocristales de ZIF-8. Las líneas verticales indican picos correspondientes a vibraciones de enlaces.

### 4.3 SEPARACIÓN DE GASES

El comportamiento de las membranas mixtas sintetizadas con carga de 0% y 5,4% en peso de nanocristales de ZIF-8 con Udel®, así como las membranas con un 0% y 8% en peso de esferas mesoporosas con Matrimid® se analizaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.5.

Las presiones fijadas fueron de 38 psia en el lado del retenido y 14,5 psia en el del permeado. A continuación se muestra los resultados obtenidos

**Tabla 12.** Selectividades y permeabilidades a través de las membranas sintetizadas

Membrana	Udel®	Udel® + ZIF-8	Matrimid®	Matrimid®+ESM
Permeabilidad H <sub>2</sub>	11,8	26,27	30,4	46.9
Selectividad H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	58,9	130,21	132	164.4
Permeabilidad CO <sub>2</sub>	5,9	7,91	7.6	14.9
Selectividad CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	24,3	13,66	26,6	40.3

En el presente proyecto nos interesan los resultados obtenidos con  $H_2$  y  $CO_2$  al tratarse de los productos obtenidos mediante la reacción *WGS*. Ambos valores aumentan con la carga. Es decir, en el reactor al usar una membrana mixta, una mayor cantidad de producto pasaría a la parte del permeado, de manera que la reacción (que tiene lugar en el retenido) se desplazaría a la derecha, aumentando el rendimiento. Se obtendrían mayores conversiones que con membranas de polímero puro.

Sin embargo, no hay que olvidar que en el lecho catalítico tenemos  $CO$  como reactivo. El rendimiento de la reacción se verá influenciado por la permeabilidad del mismo. Si las membranas son poco permeables al  $CO$ , se cumpliría lo expuesto. Pero si se comporta de manera opuesta, el resultado se aleja de lo deseado.

Se realizó un estudio preliminar de permeabilidad con el gas seco utilizando las membranas sintetizadas con polímero puro. Con este estudio se pretendía conocer la permeabilidad del  $CO$  con los diferentes polímeros, así como el comportamiento de la mezcla de gases (2%  $CO$ , 78%  $H_2$  y 20%  $CO_2$ ).

La permeabilidad del  $H_2$  no se pudo estudiar, al estar utilizando como gas de barrido  $He$ . Ambos gases tienen conductividades similares, resultando imposible distinguirlos. En los meses dedicados al estudio de la separación de la mezcla de gases que forman el Gas Seco no se pudo disponer más que de un cromatógrafo con  $He$  como gas de barrido.

Se observó que el  $CO$ , al poseer un porcentaje tan pequeño no permeaba o por lo menos lo hacía por debajo del límite de detección.

#### 4.4 REACTOR DE LECHO FIJO

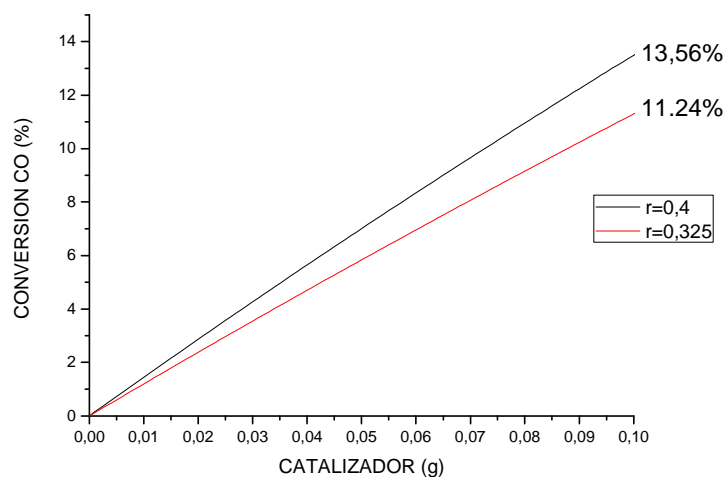
Una vez diseñada e instalada la planta de reacción en el laboratorio que el CREG dispone en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), se realizó su puesta en marcha para comprobar que funcionaba correctamente. Una vez comprobada la planta de reacción se realizaron los estudios citados en el apartado 2.4.

El primer estudio se basó en modificar la *RVG* (entre 0,3 y 0,5) trabajando a una temperatura constante de 200° C. El principal inconveniente a la hora de realizar este estudio fue la estabilidad térmica que proporciona la placa calefactora, al trabajar en un rango de temperaturas muy limitado (71-80°C, Anexo J).

**Tabla 13.** Resultados de la reacción *WGS* trabajando con una temperatura de reacción de 200°

Vapor de agua Gas seco	mL <sub>CO</sub> /min iniciales	mL <sub>CO</sub> /min finales	Conversión CO (%)
0,325	1	0,88	12,35
0,4	1	0,85	15,45

A continuación se muestra los resultados obtenidos mediante la simulación de la reacción con el programa desarrollado utilizando 0,100 gramos de catalizador.



**Figura 25.** Conversiones obtenidas con la simulación de una reacción WGS modificando RVG a temperatura constante.

Se puede ver que conforme aumenta la cantidad de vapor de agua la conversión aumenta. Es el resultado esperado, tal como se había indicado en el apartado 3.1, ya que se está aumentando la cantidad de reactivo. Se observa que los valores experimentales se aproximan bastante a los calculados mediante simulación.

El segundo análisis consistió en el estudio del rendimiento de la reacción, con una RVG constante e igual a 0,4, a dos temperaturas diferentes: 170 y 200°C.

**Tabla 14.** Resultados de la reacción WGS para una relación constante de Gas Seco y vapor de agua

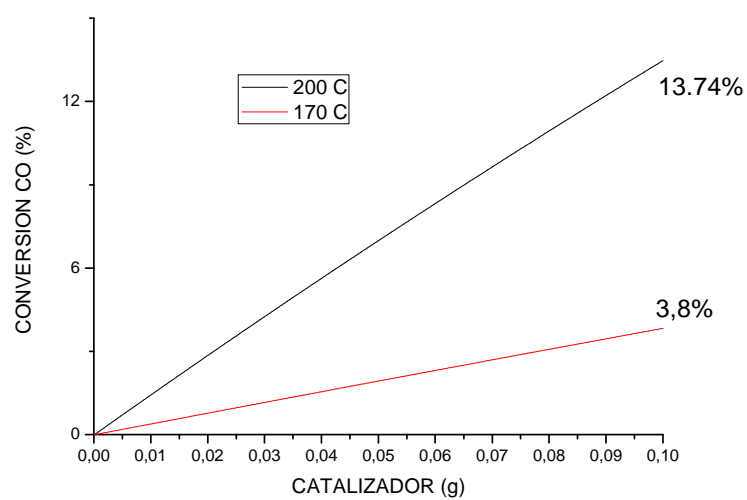
Temperatura	mL <sub>CO</sub> /min iniciales	mL <sub>CO</sub> /min final	Conversión CO (%)
170°C	1	0,9640	3,60
200°C	1	0,85	15,45

Los resultados obtenidos, Tabla 16, indican que la conversión de CO aumenta con la temperatura.

Si se comparan los datos experimentales con los obtenidos a partir de la simulación, Figura 26, se observa que los resultados coinciden razonablemente, lo que nos indica el correcto funcionamiento de la instalación y de las condiciones experimentales tomadas.

Es necesario reseñar que el aumento de la conversión al subir la temperatura nos indica que no estamos en el límite termodinámico: si fuera así, al ser una reacción exotérmica,

la conversión (que correspondería a la de equilibrio, puesto que estaríamos en el límite termodinámico) descendería.



**Figura 26.** Conversiones obtenidas con la simulación de una reacción WGS, una *RVG* constante, modificando la temperatura.



## ***CONCLUSIONES***

## 5. CONCLUSIONES

En total concordancia con lo anunciado en la introducción, el objetivo de este proyecto comprende la simulación y aplicación de un reactor de lecho fijo y un reactor de membrana para la reacción *WGS*, este último mediante el estudio de membranas mixtas. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Se desarrollaron dos programas informáticos para el estudio de la reacción *WGS* en lecho fijo y reactor de membrana. Las simulaciones hechas con estos programas permitieron analizar el comportamiento de la reacción modificando diferentes parámetros y establecer si existiría una mejora al pasar de utilizar un reactor de lecho fijo (*tipo flujo pistón*) a utilizar un reactor de membrana. La conclusión es que las membranas consideradas (utilizando los materiales sintetizados en el laboratorio) en condiciones reales de reacción apenas mejoran la conversión. Para que éstas fueran efectivas sería necesario diluir el catalizador o utilizar un reactor con menor diámetro y mayor área de permeación [25].
2. Las membranas estudiadas en la simulación de reactor de membrana se sintetizaron durante el presente proyecto. Concretamente, para las membranas formadas por nanocristales de *ZIF-8* se realizó un estudio preliminar para mejorar la interacción del material con el polímero, siendo la solución evitar que los nanocristales se sequen, ya que, si esto ocurre, el material no se dispersa adecuadamente formando aglomerados que dan lugar a membranas defectuosas.
3. Todas las membranas sintetizadas se caracterizaron mediante las técnicas: *TGA*, *DSC*, *SEM* y *FTIR*, que han mostrado la buena interacción entre polímero y material.
4. Para la separación de gases se han utilizado algunas de las membranas preparadas, no pudiéndose llegar a una conclusión final para la permeabilidad de la mezcla de Gas Seco por problemas con el cromatógrafo de gases.
5. Se ha diseñado e instalado una planta de reacción para la *WGS*. Se comprobó su correcto funcionamiento comparando sus resultados con los obtenidos mediante la simulación de lecho fijo para las diferentes condiciones de operación. Durante la puesta en marcha se observaron futuras mejoras (mayor control de temperatura en el borboteador, evitar condensación del agua).

De esta forma se han cumplido los objetivos propuestos para este proyecto. En realidad se trata de un estudio preliminar. Sería interesante continuar trabajando con membranas mixtas, especialmente para la separación de *CO*. Así como la realización de un estudio más detenido del comportamiento de la reacción *WGS* con la planta de reacción instalada.

## ***BIBLIOGRAFÍA***

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels*. Applied Catalysis A: General 242 (2002) 287-295.
2. N. E. Amadeo and M. A. Laborde. *Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor* (1994) 949-956.
3. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. *CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods*. Applied Catalysis A: General 238 (2002) 11-18.
4. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari. *Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Catalysis Communications 4 (2003) 215-221.
5. Caitlin A. Callaghan. *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*, Tesis Doctoral, Worcester Polytechnic Institute (MA, USA) (2006).
6. C. V. Ovesen, B. S. Clausen, B. S. Hammershøi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, P. B. Rasmussen, P. Stoltze and P. Taylor. *A Microkinetic Analysis of the Water-Gas Shift Reaction under Industrial Conditions*. Journal of catalysis 158 (1996) 170-180.
7. T. T. Moore, W. J. Koros. *Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membrane*. Journal of Molecular Structure 739 (2005) 87-98.
8. S. Kulprathipanja. *Mixed matrix membrane development*. Annals of the New York Academy of Sciences 984 (2003) 361-369.
9. B. D. Freeman. *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membrane*. Macromolecules 32 (1999) 375-380.
10. P. Gorgojo, B. Zornoza, S. Uriel, C. Tellez, J. Coronas. *Mixed Matrix Membranes from Nanostructured Materials for Gas Separation*. Microporous and Mesoporous Materials 115(2008) 85-92.
11. W. J. Koros, R. Mahajan. *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?* Journal of Membrane Science 175(2000) 181-196.
12. C.M. Zimmerman, A. Singh, W.J. Koros. *Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations*. Journal of Membrane Science 13(1997) 145-154.
13. L.I. M. Robeson. *The upper bound revisited*. Journal of Membrane Science 320 (2008) 390-400.
14. B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas. *Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation*. Journal of Membrane Science 368 (2011) 100-109.

15. Y. Zhang, I. H. Musselman, J. P. Ferraris, K. J. Balkus Jr. *Gas permeability properties of Matrimid<sup>®</sup> membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS*. Journal of Membrane Science 313 (2008) 170–181.
16. K. Díaz, L. Garrido, M. Lopez-Gonzalez, L. F. del Castillo, E. Riande. *CO<sub>2</sub> Transport in Polysulfone Membranes Containing Zeolitic Imidazolate Frameworks As Determined by Permeation and PFG NMR Techniques*. Macromolecules 43 (2010) 316–325.
17. J. Cravillon, S. Münzer, S. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke. *Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework*. Chem. Mater. 21(2009)1410–1412.
18. Robert J. Farrauto, Calvin H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken (NJ), 2005.
19. N.A. Koryabkina, A.A. Phatak, W.F. Ruettinger, R.J. Farrauto, and F.H. Ribeiro. *Determination of kinetic parameters for the water–gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications*. Journal of Catalysis 217 (2003) 233–239.
20. Y.V. Gokhale, R.D. Noble, J.L. Falconer. *Effects of reactant loss and membrane selectivity on a dehydrogenation reaction in a membrane-enclosed catalytic reactor*. Journal of Membrane Science 105 (1995) 63–70.
21. J. Huang, L. El-Azzami, W.S. Winston Ho. *Modeling of CO<sub>2</sub>-selective water gas shift membrane reactor for fuel cell*. Journal of Membrane Science 261(2005) 67–75.
22. H. Scott Fogler. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice Hall. Tercera edición, 2001(pp. 882–889).
23. M.J.C. Ordonez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman. *Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid<sup>®</sup> mixed-matrix membranes*. Journal of Membrane Science 361 (2010) 28–37.
24. B. Zornoza, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas. *Mesoporous Silica Sphere-Polysulfone Mixed Matrix Membranes for Gas Separation*. Langmuir (2009)5903–5909.
25. V. Sebastian, R. Mallada, J. Coronas, A. Julbe, R.A. Terpstra and W.J. Dirrix. *Microwave-assisted hydrothermal rapid synthesis of capillary MFI-type zeolite–ceramic membranes for pervaporation application*. Journal of Membrane Science (2010) 28–35.
26. B. Seoane. *Estudio de la síntesis de materiales porosos órgano-metálicos (MOFs)* Proyecto Fin de Máster, Universidad de Zaragoza (2010).
27. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. *Exceptional chemical and thermal stability of zeoliticimidazolate frameworks*. PNAS (2006)10186–10191.
28. H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. *Zeolite imidazolate frameworks*. Nature materials (2007) 501–506.