

***ANEXOS***

## ANEXO A: MOFs y ZIFs

Los metal-organic frameworks (*MOFs*) son una nueva familia de nanoporos que son conocidos como polímeros de coordinación. Los *MOFs* son materiales híbridos cristalinos compuestos de iones metálicos y ligandos orgánicos que fueron descubiertos por Yaghi y cols. a finales de la década de los 90. Desde entonces han sido objeto de estudio y han sido propuestos para numerosas aplicaciones.

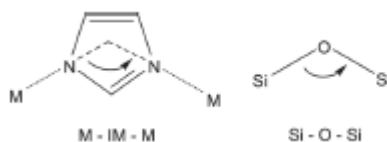
Los *MOFs* se caracterizan por su elevada porosidad y por poseer una gran superficie específica debido a la baja fracción volumétrica ocupada por la parte sólida.

La flexibilidad en el diseño funcional con estructuras compatibles con polímeros hace que los *MOFs* sean especialmente atractivos para el almacenamiento de gases y para preparar *MMMs* para la separación de gases. Aunque la mayoría de los estudios realizados con *MOFs* se han centrados en la adsorción de metano e hidrógeno, algunos de estos materiales también han demostrado la capacidad de almacenar  $\text{CO}_2$ . Los gases involucrados en separaciones industriales importantes, como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  son selectivamente adsorbidos por los *MOFs*, por lo tanto la incorporación de estos materiales nanoporosos en las membranas puede mejorar la permeabilidad a los gases sin perder selectividad [16].

Existe una gran variedad de estructuras dentro del grupo de los *MOFs*, las cuales se sintetizan mezclando un precursor del metal con el ligando orgánico adecuado y sometiendo la mezcla a condiciones hidrotermales o solvotermas [26].

Una nueva subclase de *MOFs* son los *ZIFs* (Zeolitic Imidazolate Frameworks) que poseen redes tetraédricas que se asemejan a la estructura de las zeolitas. Los *ZIFs* están formados por unidades orgánicas de imidazolatos que actúan como ligandos orgánicos. Estos ligandos son enlazados a través de metales de transición, los cuales pueden interactuar con los nitrógenos pirrólico y piridínico del grupo imidazolato.

La topología de estos compuestos se puede formular como  $\text{T}(\text{Im})_2$  donde Im hace referencia al imidazolato o sus derivados y T hace referencia al ion metálico. En particular, el ángulo T-Im-T es de  $145^\circ$  y es similar al ángulo Si-O-Si comúnmente encontrado en las zeolitas, siendo ambas estructuras muy parecidas en cuanto a la disposición tridimensional. Pero a diferencia con las zeolitas, los *ZIFs* permiten regular el tamaño del poro [23][26].



**Figura 27.** Ángulo M-IM-M formado en los ZIFs [27]

En los *ZIFs*, la estructura tetraédrica (Al)Si y el puente de oxígeno que se encuentra en las zeolitas ((Al)SiO<sub>2</sub>) se sustituyen, respectivamente, por los iones de metales de transición (Zn, Co) y el enlace imidazolato [16].

Los *ZIFs* pueden absorber CO<sub>2</sub> de diferentes mezclas de gases, además poseen una gran estabilidad térmica y química, así como, una gran área superficial. Todo esto hace de los *ZIFs* un buen candidato para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> [16]. El *ZIF* elegido para la preparación de las membranas fue el *ZIF*-8 que posee la estructura zeolítica tipo SOD [23].

El *ZIF*-8 consiste en grupos de ZnN<sub>4</sub> vinculados por 2-metilimidazol, que posee una gran estabilidad térmica. Se decidió utilizar este material la síntesis de membranas mixtas ya que la presencia del *ZIF*-8 puede aumentar la variedad de caminos de difusión de los gases [16].

**ANEXO B: NOMENCLATURA**

$r_a$  = Velocidad de reacción (mol/s g)

$\beta$  = Aproximación al equilibrio

$K$  = Constante termodinámica

$k_0$  = constante cinética

$F$  = Flujo (mol/s)

$z$  = Gramos de catalizador (g)

$T$  = temperatura (K ó °C)

$E_a$  = energía de activación (KJ/mol)

$\rho_{lecho}$  = Densidad del catalizador (g/m<sup>3</sup>)

$V$  = Volumen (m<sup>3</sup>)

$A$  = Area (m<sup>2</sup>)

$P$  = Presión (atm)

Permeación = Permeabilidad

*Subíndices*

$k$  = genérico

$i$  = reactivos

$j$  = productos

*Simulación\_programa*

$Fr$  = Flujo total en el retenido (mol/s)

$Fp$  = Flujo total en el permeado (mol/s)

$FCO$  = Flujo de monóxido de carbono (mol/s)

$FCO_2$  = Flujo de dióxido de carbono (mol/s)

$FH_2O$  = Flujo de vapor de agua (mol/s)

$FN_2$  = Flujo de Nitrógeno (mol/s)

$FrCO$  = Flujo en el retenido de monóxido de carbono (mol/s)

$FrCO_2$  = Flujo en el retenido de dióxido de carbono (mol/s)

$Fr_{H_2O}$  = Flujo en el retenido de vapor de agua (mol/s)

$Fr_{N_2}$  = Flujo en el retenido de Nitrógeno (mol/s)

$Finerte$  = flujo de inerte (mol/s)

$Fp_{CO}$  = Flujo en el permeado de monóxido de carbono (mol/s)

$Fp_{CO_2}$  = Flujo en el permeado de dióxido de carbono (mol/s)

$Fp_{H_2O}$  = Flujo en el permeado de vapor de agua (mol/s)

$Fp_{N_2}$  = Flujo en el permeado de Nitrógeno (mol/s)

$conversion_{CO}$  = conversión del CO

$Da_{PeCO_2}$  = número de Peclet-Damköhler

$Da_{PeH_2}$  = número de Peclet-Damköhler

$K_{eq}$  = Constante de equilibrio

$gr$  = Gramos catalizador (g)

$T_k$  = Temperatura ( $^{\circ}C$ )

$T$  = Temperatura (K)

$K$  = Contante termodinámica

$\beta$  = Aproximación al equilibrio

$Per_{CO}$  = Permeabilidad de monóxido de carbono (barrer)

$Per_{CO_2}$  = Permeabilidad de dióxido de carbono (barrer)

$Per_{H_2O}$  = Permeabilidad de vapor de agua (barrer)

$Per_{N_2}$  = Permeabilidad de Nitrógeno (barrer)

$Den$  = Densidad ( $g/m^3$ )

$Pr$  = Presión en el retenido (atm)

$Pp$  = Presión en el permeado (atm)

$L$  = Longitud del reactor (m)

$d_i$  = Diámetro interno del reactor (m)

$esp$  = Espesor (m)

## ANEXO C: SIMULACIÓN REACCIÓN WGS

A continuación se muestra los programas elaborados en el entorno de “software Scientist” para resolver el reactor de lecho fijo sin y con permeación.

### Simulación reacción WGS sin permeación.

**IndVars:** z {variable independiente}

**DepVars:** conversionCO {variables dependientes}

**Params:**  $k_0$ , Ea, R, T {parámetros}

**//Initial conditions:** {condiciones iniciales de operación}

0<z<1 {rango de los gramos de  
catalizador}

FCO=2.23214e-6 {se introducen los flujos de  
FH<sub>2</sub>O=4.46429e-5 alimentación de cada reactivo}  
FCO<sub>2</sub>=2.23214e-5  
FH<sub>2</sub>=8.7056e-5  
FN<sub>2</sub>=6.69643e-5

**//Velocidad de reacción**

Tk=T-273 {Se calcula la constante  
termodinámica, K, para una  
temperatura Tk(°C)}

$k_1=(2.07360e^{-11}*(Tk^6))-(3.92931e^{-8}*(Tk^5))+(3.098175e^{-5}*(Tk^4))$

$K=k_1-(1.30432e^{-2}*(Tk^3))+(3.10414*(Tk^2))-(3.98378e^2*Tk)+(2.17592e^4)$

$b=(FCO_2*FH_2)/(FCO*FH_2O*K)$

{Velocidad de reacción mol/s g<sub>cat</sub>}

$ra = k_0*\exp(-Ea/R/T)*(1-b)*((FCO^{0.8})*(FH_2O^{0.8})*(FCO_2^{-0.9})*(FH_2^{-0.9}))$

**//Flujos conforme se avanza en el reactor**

FCO'=(-ra)

FH2O'=(-ra)

FCO2'=(ra)

FH2'=(ra)

//**Conversión CO**

{Conversión}

conversionCO=((FCOinicial-FCO)/FCOinicial)\*100

\*\*\*

A continuación se muestra la tabla de parámetros del programa. Para el estudio de temperaturas se modificó el parámetro T. Para el estudio de ratios se modificó los valores de los caudales de las condiciones iniciales.

**Tabla 15.** Parametros simulación PFR

<i>Parámetros</i>	<i>Valores</i>	<i>Unidades</i>
<b>k<sub>0</sub></b>	2728.09	
<b>E<sub>a</sub></b>	79	KJ/mol
<b>R</b>	0.008314	
<b>T</b>	-	K

**Simulación reacción WGS con permeación.**

<b>IndVars:</b> z	{variable independiente}
<b>DepVars:</b> DaPeH <sub>2</sub> , conversionCO	{variables dependientes}
<b>Params:</b> k <sub>0</sub> , Ea, R, T, PerCO, PerCO <sub>2</sub> , PerH <sub>2</sub> O, PerH <sub>2</sub> , PerN <sub>2</sub> , gr, Pr, Pp, di, Finerte, esp	{parámetros}
<b>// Initial conditions:</b>	{condiciones iniciales de operación}
0<z<gr	{rango de los gramos de catalizador}
FrCO=2.23214e-6 FrH <sub>2</sub> O=4.46429e-5 FrCO <sub>2</sub> =2.23214e-5 FrH <sub>2</sub> =8.7056e-5 FrN <sub>2</sub> =6.69643e-5	{se introducen los flujos de alimentación de cada reactivo, que corresponden al retenido}
FpCO=0 FpH <sub>2</sub> O=0 FpCO <sub>2</sub> =0 FpH <sub>2</sub> =0 FpN <sub>2</sub> =0	{inicialmente no se tiene flujo en el el permeado}
Fp=Finerte	{se introduce una corriente de inerte constante, N <sub>2</sub> }
<b>//Velocidad de reacción</b>	
Tk=T-273	{Se calcula la constante termodinámica, K, para una temperatura Tk(°C)}
$k_1=(2.07360e^{-11}*(Tk^6))-(3.92931e^{-8}*(Tk^5))+(3.098175e^{-5}*(Tk^4))$	
$K=k_1-(1.30432e^{-2}*(Tk^3))+(3.10414*(Tk^2))-(3.98378e^2*Tk)+(2.17592e^4)$	
$b= (FrCO_2*FrH_2)/(FrCO*FrH_2O*K)$	
	{Velocidad de reacción mol/s g <sub>cat</sub> }
$ra = k_0*\exp(-Ea/R/T)*(1-b)*((FrCO^{0.8})*(FrH_2O^{0.8})*(FrCO_2^{-0.9})*(FrH_2^{-0.9}))$	



## //Dimensiones

$$S=3.14*((di/2)^2)$$

$$V= gr/den$$

$$L= V/S$$

$$A=2*3.14*(di/2)*(L+(di/2))$$

## //Término de permeación

{los datos de permeación,  $Per_k$ , están dados en barrer. Se pasan a  $mol/m^2s\Delta P$ .  
1barrer=  $3.348e^{-19} kmolm/(m^2sPa)$ }

$$KCO = PerCO*(3.348e^{-19})*(A/V)*(1/den)*(1/esp)*101325000$$

$$KH_2O = PerH_2O*(3.348e^{-19})*(A/V)*(1/den)*(1/esp)*101325000$$

$$KCO_2 = PerCO_2*(3.348e^{-19})*(A/V)*(1/den)*(1/esp)*101325000$$

$$KH_2 = PerH_2*(3.348e^{-19})*(A/V)*(1/den)*(1/esp)*101325000$$

$$KN_2 = PerN_2*(3.348e^{-19})*(A/V)*(1/den)*(1/esp)*101325000$$

{Se calcula el flujo total y el de cada componente conforme se avanza en el

## //Flujos

reactor, en función de los gramos de catalizador consumidos}

$$Fr=FrCO+FrH_2O+FrCO_2+FrH_2+FrN_2$$

$$Fp=FpCO+FpH_2O+FpCO_2+FpH_2+FpN_2+Finerte$$

## //Retenido

$$FrCO' = (-ra)-(KCO*((FrCO/Fr)*Pr-(FpCO/Fp)*Pp))$$

$$FrH_2O' = (-ra)-(KH_2O*((FrH_2O/Fr)*Pr-(FpH_2O/Fp)*Pp))$$

$$FrCO_2' = (ra)-(KCO_2*((FrCO_2/Fr)*Pr-(FpCO_2/Fp)*Pp))$$

$$FrH_2' = (ra) -(KH_2*((FrH_2/Fr)*Pr-(FpH_2/Fp)*Pp))$$

$$FrN_2' = -(KN_2*((FrN_2/Fr)*Pr-(FpN_2/Fp)*Pp))$$

## //Permeado

$$FpCO' = KCO*((FrCO/Fr)*Pr-(FpCO/Fp)*Pp)$$

$$FpH_2O' = KH_2O*((FrH_2O/Fr)*Pr-(FpH_2O/Fp)*Pp)$$

$$FpCO_2' = KCO_2*((FrCO_2/Fr)*Pr-(FpCO_2/Fp)*Pp)$$

$$FpH_2' = KH_2*((FrH_2/Fr)*Pr-(FpH_2/Fp)*Pp)$$

$$FpN_2' = KN_2*((FrN_2/Fr)*Pr+(FpN_2/Fp)*Pp)$$

//**DaPe** {Número de Peclet-Damköhler}

DaPeH2=(FrCOinicial-FrCO-FpCO)/FpH2

{Conversión}

//**Conversión CO**

conversionCO=((FrCOinicial-FrCO-FpCO)/FrCOinicial)\*100

\*\*\*

A continuación se muestra la tabla de parámetros del programa. Los parámetros sin valores son los que han sido modificados para hacer el estudio.

**Tabla 16.** Parametros simulación con Reactor con Membrana

<i>Parámetros</i>	<i>Valores</i>	<i>Unidades</i>
<b>k<sub>0</sub></b>	2728.09	
<b>E<sub>a</sub></b>	79	KJ/mol
<b>R</b>	0.008314	
<b>T</b>	-	K
<b>F<sub>inerte</sub></b>	2e <sup>-5</sup>	mol/s
<b>P<sub>p</sub></b>	3	atm
<b>P<sub>r</sub></b>	1	atm
<b>Reactor</b>		
<b>L</b>	-	m
<b>Di</b>	0.008	m
<b>Gr</b>	1	g
<b>Esp</b>	90·10 <sup>-6</sup>	m
<b>Permeabilidades</b>		
<b>PERCO<sub>2</sub></b>	-	barrer
<b>PER CO</b>	-	
<b>PERH<sub>2</sub>O</b>	0.1	barrer
<b>PERH<sub>2</sub></b>	-	barrer
<b>PERN<sub>2</sub></b>	-	barrer

## **ANEXO D: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Tanto en los procesos de síntesis de nanocristales de *ZIF-8* como en la preparación de membranas mixtas, fue necesario obtener información para su caracterización acerca de los aspectos como la estructura, composición química y comportamiento térmico. Para ello se utilizaron los equipos que se describen a continuación.

### **DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)**

Esta técnica analítica permite obtener información de las fases cristalográficas presentes en una muestra, alguna de sus aplicaciones son la determinación de la estructura cristalográfica en un compuesto, la identificación de los diferentes componentes de una muestra y el estudio de defectos o imperfecciones de los materiales. Consiste en incidir sobre una muestra un haz de rayos X colimado, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas.

Los espectros de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro modelo D-Max Rigalen, de cuyo funcionamiento se encarga el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

### **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas mas versátiles para la visualización de las características microestructurales de muestras sólidas debido a su alta resolución (3,5 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

La técnica de microscopia electrónica se basa en el bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. Los electrones emitidos sobre la superficie de la muestra como respuesta al bombardeo de electrones dan lugar a la principal señal que se recoge. Se obtiene una imagen topográfica de la superficie de la muestra proporcionada por los electrones de baja energía o electrones secundarios y de electrones retrodispersados.

Los análisis se realizaron en el equipo perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El microscopio electrónico de barrido es el modelo FEI Inspect que puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución.

Se observaron secciones transversales de membranas recubiertas de una fina capa de oro. La preparación de las muestras se realizó sumergiéndolas en nitrógeno líquido para cortarlas por fractura y posterior recubrimiento.

## **TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)**

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta la temperatura especificada. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma; los instrumentos además de proporcionar una curva termogravimétrica, pueden mostrar también la gráfica de la primera derivada.

La técnica *TGA* proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras: información acerca del intervalo de estabilidad térmica de los materiales, las curvas *TGA* de materiales complejos se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos y también se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva *TGA* de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, etc.

El aparato para realizar un análisis termogravimétrico es una termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada. Las temperaturas remiden por medio de termopares. El equipo utilizado se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química y TMA del Centro Politécnico Superior, modelo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras se midieron desde 30°C hasta 850°C, con una rampa de 10°C/min y con un flujo de aire de 50 mL(STP)/min.

## **CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

La calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry o *DSC*) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre la muestra y una referencia se mide como una función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesita que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la de referencia para mantener a ambas a la misma temperatura.

Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como la temperatura de transición vítrea (*Tg*). También puede ser utilizada para estudiar la oxidación u otras reacciones químicas.

Los análisis se realizaron con un equipo Mettler Toledo DSC822e del *CREG*. Las membranas se analizaron hasta 300 °C las de polisulfona y 400 °C las de Matrimid® para determinar su temperatura vítrea.

## **ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA DE ABSORCIÓN MEDIANTE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)**

La Espectrofotometría de absorción, al igual que otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de la muestra. El infrarrojo medio (aproximadamente 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) se usa para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

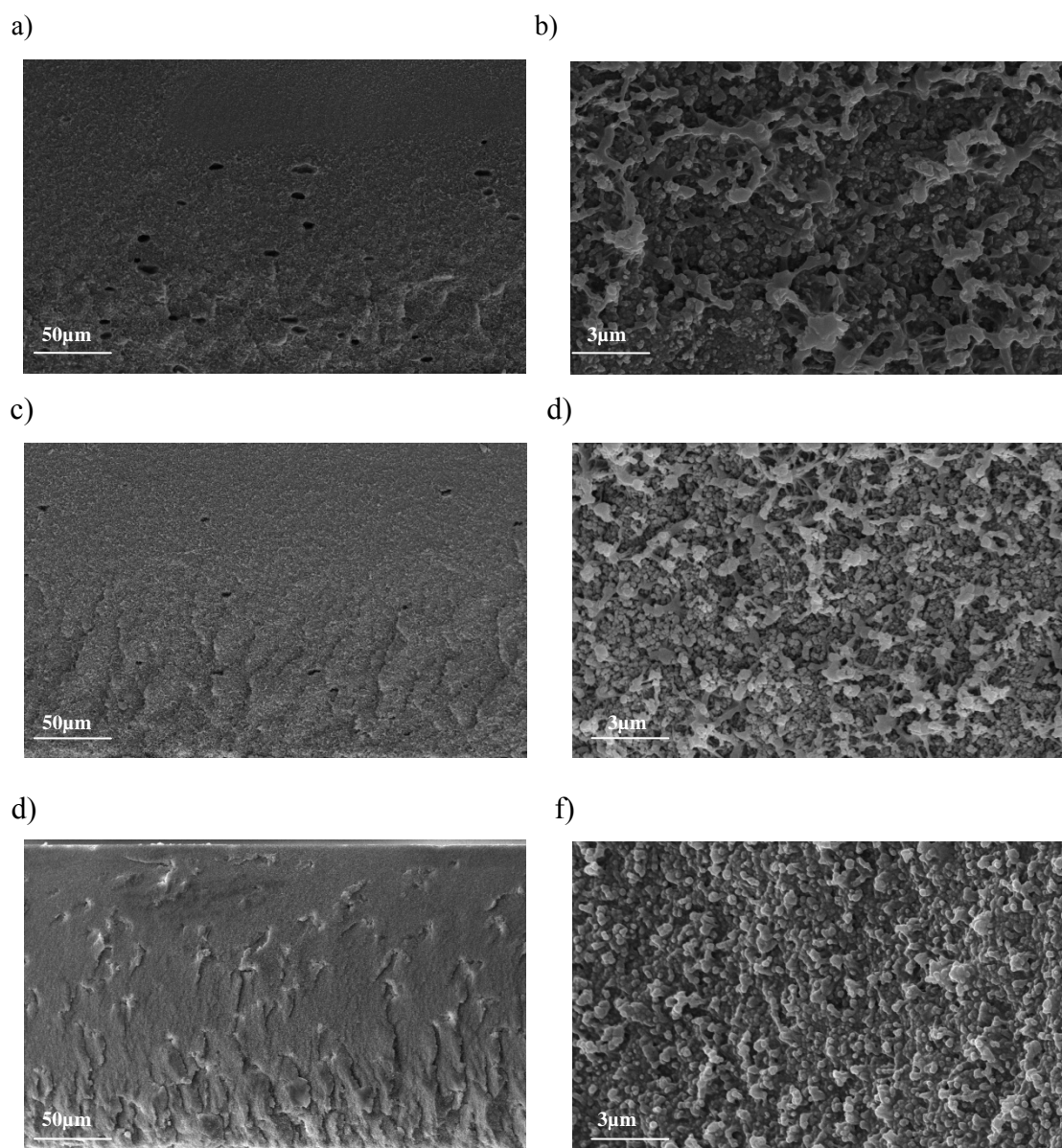
Cuando un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, se registra la cantidad de energía absorbida a cada valor de longitud de onda, usando una transformada de Fourier se miden todas las longitudes a la vez; a partir de esto se puede trazar un espectro, el cual recoge a qué longitudes de onda la muestra absorbe el infrarrojo (IR) y permite una interpretación de los enlaces presentes.

El fundamento de esta técnica está basado en las leyes de reflexión y refracción. La reflectancia total atenuada ocurre cuando un haz de radiación entra de un medio a otro menos denso. Existe un ángulo de incidencia denominado ángulo crítico por encima del cual toda la radiación es reflejada en la interfase. La radiación infrarroja pasa a través de un cristal transparente con alto índice de refracción. La radiación del espectrofotómetro incide en el cristal y se refleja a través de él penetrando la muestra una cantidad finita, esta pequeña penetración se denomina onda evanescente. Una vez que la radiación se ha reflejado varias veces el haz resultante vuelve al recorrido normal del espectrómetro.

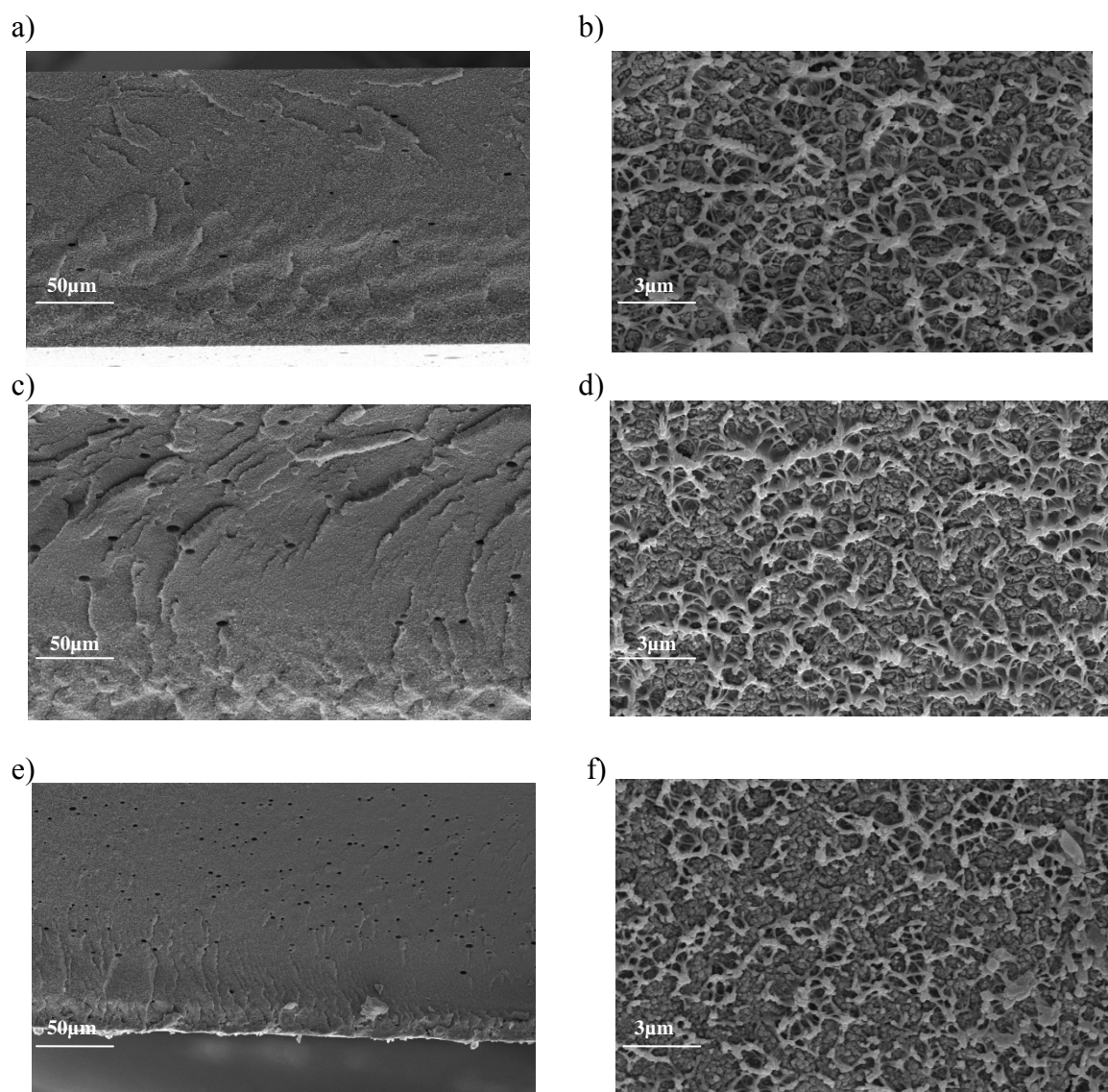
El modelo utilizado fue el Bruker Vertex 70 equipado con detector DTGS y accesorio ATR Goleen Gate diamond, del instituto de Nanociencia de Aragón.

## ANEXO E: IMÁGENES SEM DE MEMBRANAS SINTETIZADAS CON NANOCRISTALES DE ZIF-8 Y ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSAS

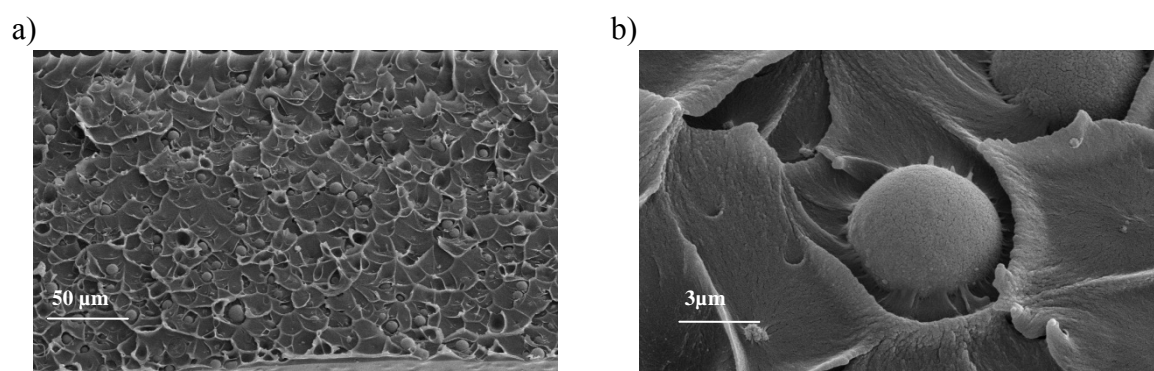
En las siguientes figuras se muestran las imágenes *SEM* de alguna de las membranas sintetizadas.



**Figura 28.** Membranas mixtas de Udel® y nanocristales de *ZIF-8* con diferentes cargas: a) y b) 5,4%, c) y d) 17%, e) y f) 30,3%.



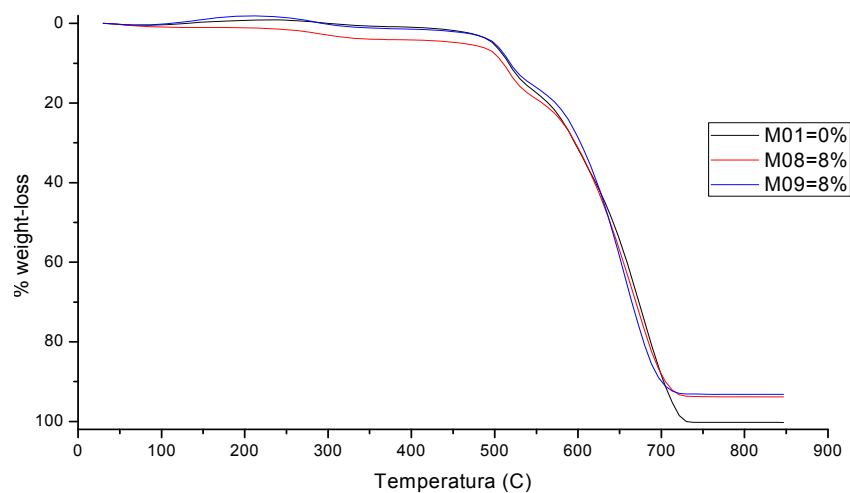
**Figura 29.** Membranas mixtas de Matrimid® y nanocristales de ZIF-8 con diferentes cargas: a) y b) 5,4%, c) y d) 17%, d) y f) 30.3%.



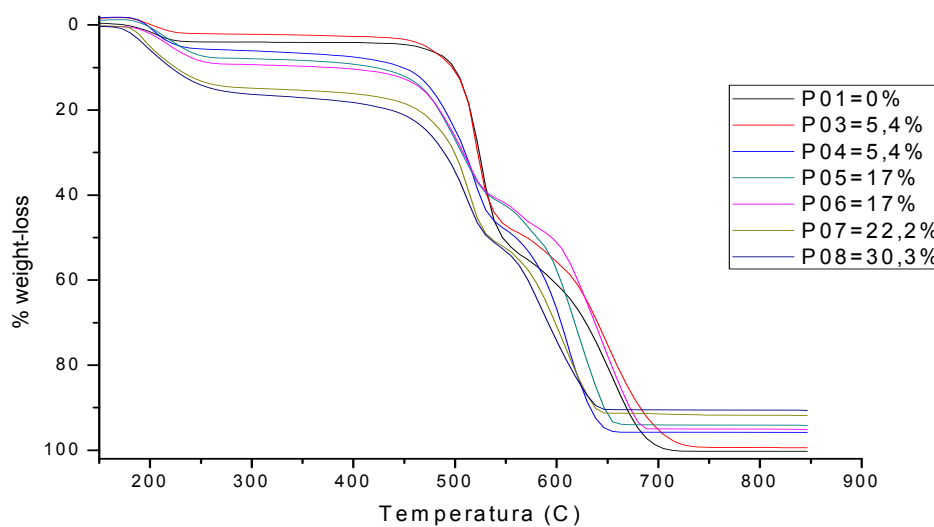
**Figura 30.** Membrana mixtas de Udel® y 8% en peso de esferas de sílice mesoporosa

## ANEXO F: IMÁGENES TGA DE MEMBRANAS SINTETIZADAS CON NANOCRISTALES DE ZIF-8 Y ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSAS

En las siguientes figuras se muestran los termogramas de las membranas sintetizadas.

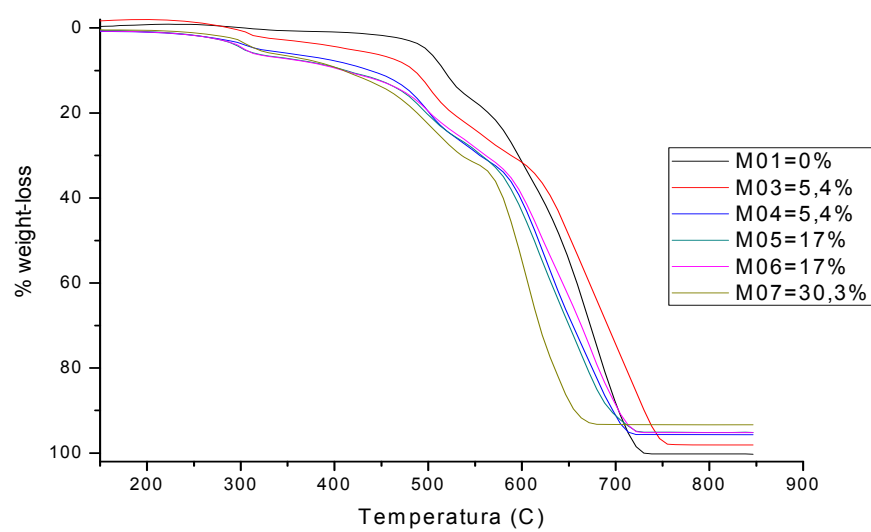


**Figura 31.** TGA de las membranas sintetizadas con Matrimid<sup>®</sup> y esferas de sílice mesoporosas.



**Figura 32.** TGA de las membranas sintetizadas con Matrimid<sup>®</sup> y nanocrisales de ZIF-8.





**Figura 33.** TGA de las membranas sintetizadas con Udel<sup>®</sup> y nanocristales de ZIF-8.

## ANEXO G: CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Los análisis se realizaron con un equipo Mettler Toledo DSC, del departamento de Ingeniería Química y TMA de la Universidad de Zaragoza. Las membranas con Udel<sup>®</sup> se analizaron hasta 300°C a °C/min y las membranas con Matrimid<sup>®</sup> se trataron hasta 400°C a °C/min.

**Tabla 17.** Temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante calorimetría.

Nombre	Esferas/ZIF-8	Polímero	%esferas/ZIF-8	Tg
P01	ZIF-8	Polisulfona	0%	190,69
P02	ZIF-8	Polisulfona	0%	191,20
P03	ZIF-8	Polisulfona	5,4%	190,66
P04	ZIF-8	Polisulfona	5,4%	192,01
P05	ZIF-8	Polisulfona	17%	189,86
P06	ZIF-8	Polisulfona	17%	191,14
P07	ZIF-8	Polisulfona	22,2%	188,25
P08	ZIF-8	Polisulfona	30.3%	189,29
M01	ZIF-8	Matrimid	0%	316,14
M02	ZIF-8	Matrimid	0%	316,80
M03	ZIF-8	Matrimid	5,4%	320,53
M04	ZIF-8	Matrimid	5,4%	325,99
M05	ZIF-8	Matrimid	17%	323,77
M06	ZIF-8	Matrimid	17%	322,44
M07	ZIF-8	Matrimid	30,3%	320,52
M08	Esferas de sílice	Matrimid	8%	339,20
M09	Esferas de sílice	Matrimid	8%	339,47

## ANEXO H: CONCENTRACIONES INICIALES DE LA REACCIÓN WGS

En el libro '*Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*' [18] nos indican la relación que existe usualmente en la industria entre el Gas Seco y el vapor de agua

$$0,4 = \frac{\% \text{ Vapor de agua}}{\% \text{ Gas seco}} \quad (\text{ec.33})$$

Estamos trabajando a una presión total de 1 atm, obtenemos una segunda relación:

$$1 = P_{\text{gas seco}} + P_{\text{vapor de agua}} + P_{\text{Nitrógeno}} \quad (\text{ec.34})$$

Que se puede escribir como:

$$1 = \%_{\text{gas seco}} + \%_{\text{vapor de agua}} + \%_{\text{Nitrógeno}} \quad (\text{ec.35})$$

$$1 = \%_{\text{gas seco}} + \%_{\text{vapor de agua}} + 0.3 \quad (\text{ec.36})$$

De esta manera se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Resolviendo se obtiene los porcentajes a la entrada del reactor:

**Tabla 18.** Porcentajes del caudal de entrada al reactor.

<b>% Gas Seco</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>	<b>%N<sub>2</sub></b>
50	20	30

Como el agua se incorpora a la corriente de nitrógeno, la corriente resultante tendrá un porcentaje de vapor de agua de:

$$\% \text{ Vapor de agua} = \frac{20}{(20+30)} = 40\% \quad (\text{ec.37})$$

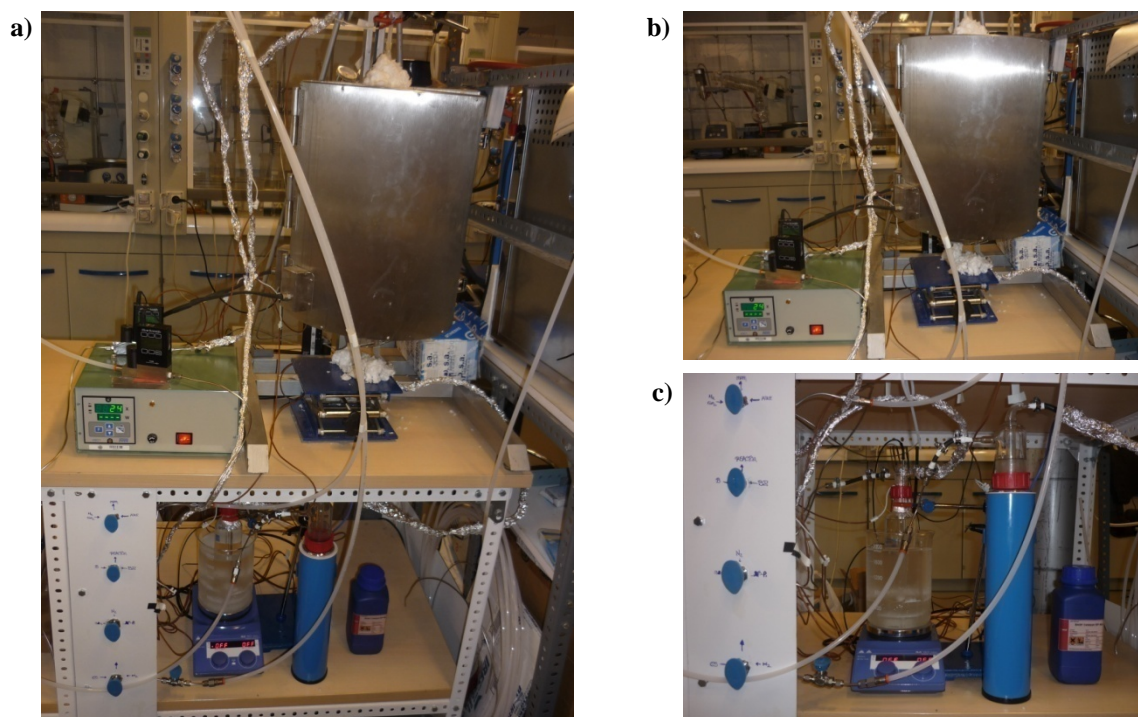
Si la presión total es 1 atm, la presión parcial del vapor de agua en esta corriente es 0.4 atm. Y le corresponde una temperatura de saturación de 75,87°C.

A la entrada del reactor se tiene una corriente de alimentación cuya composición es:

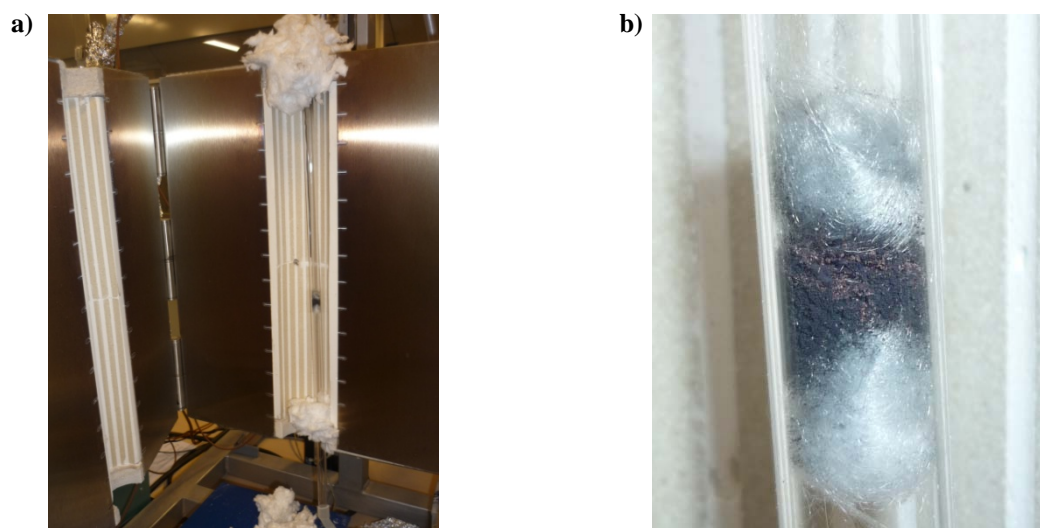
**Tabla 19.** Concentraciones de la corriente de alimentación de todos los reactivos

<b>CO</b>	1%
<b>CO<sub>2</sub></b>	10%
<b>H<sub>2</sub></b>	39%
<b>N<sub>2</sub></b>	30%
<b>H<sub>2</sub>O</b>	20%

## ANEXO I: FOTOS DE LA INSTALACIÓN



**Figura 34.** a) Foto general de la instalación diseñada; b) Horno de reacción; c) Borboteador y condensador



**Figura 35.** a) Reactor con catalizador, dentro del horno; b) Catalizador en el reactor.

## ANEXO J: CAUDALES Y TEMPERATURA DE LA CORRIENTE N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

**Tabla 20.** Caudales de los gases y temperatura de saturación del vapor de agua para cada porcentaje

ratio	% gas seco	% H <sub>2</sub> O	%N <sub>2</sub>	T(°C)
0,3	50	15,00	35,00	69,36
0,305	50	15,25	34,75	69,71
0,31	50	15,50	34,50	70,05
0,315	50	15,75	34,25	70,39
0,32	50	16,00	34,00	70,74
0,325	50	16,25	33,75	71,08
0,33	50	16,50	33,50	71,42
0,335	50	16,75	33,25	71,76
0,34	50	17,00	33,00	72,11
0,345	50	17,25	32,75	72,45
0,35	50	17,50	32,50	72,79
0,355	50	17,75	32,25	73,14
0,36	50	18,00	32,00	73,48
0,365	50	18,25	31,75	73,82
0,37	50	18,50	31,50	74,16
0,375	50	18,75	31,25	74,51
0,38	50	19,00	31,00	74,85
0,385	50	19,25	30,75	75,19
0,39	50	19,50	30,50	75,54
0,395	50	19,75	30,25	75,88
0,4	50	20,00	30,00	76,15
0,405	50	20,25	29,75	76,43
0,41	50	20,50	29,50	76,71
0,415	50	20,75	29,25	76,98
0,42	50	21,00	29,00	77,26
0,425	50	21,25	28,75	77,54
0,43	50	21,50	28,50	77,81
0,435	50	21,75	28,25	78,09
0,44	50	22,00	28,00	78,37
0,445	50	22,25	27,75	78,64
0,45	50	22,50	27,50	78,92
0,455	50	22,75	27,25	79,20
0,46	50	23,00	27,00	79,47
0,465	50	23,25	26,75	79,75
0,47	50	23,50	26,50	80,03
0,475	50	23,75	26,25	80,30
0,48	50	24,00	26,00	80,58
0,485	50	24,25	25,75	80,86
0,49	50	24,50	25,50	81,13
0,495	50	24,75	25,25	81,33
0,5	50	25,00	25,00	81,33

## **ANEXO K: INCONVENIENTES DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS CON NANOCRISTALES DE ZIF-8**

Una de las mayores dificultades en el proyecto fue desarrollar un método para la síntesis de membranas con una buena dispersión de *ZIF-8* en el polímero.

Para mejorar la dispersión y disminuir la formación de aglomerados se desarrolló el método 4 (apartado 2.2.1) que consiste en utilizar *ZIF-8* sintetizado sin secar.

Una vez sintetizado el *ZIF-8* mediante el método indicado en el apartado 2.1.1, el *ZIF-8* es lavado con cloroformo (10000 rpm y 15 min) y el *ZIF-8* queda suspendido en el cloroformo.

Para la realización de la membrana, primero es necesario tomar una muestra de *ZIF-8* en cloroformo en un vial y dejarla secar 24 horas. Una vez secada la muestra, por diferencia de pesada se puede saber qué cantidad de la dispersión (*ZIF-8*/cloroformo) es necesaria para obtener la cantidad de nanocristales para un porcentaje dado.

El inconveniente que presenta este método es que es la síntesis es poco precisa, al no obtener siempre la misma cantidad de muestra, ya que al retirar el metanol es posible que se retire una mayor o menor cantidad de *ZIF-8*.

Otro inconveniente que presenta es que no garantiza que el porcentaje de *ZIF-8* en la membrana coincida exactamente con el deseado.

