

ÍNDICE

ANEXO A	Cálculos realizados	2
ANEXO B	Descripción del reactor convencional (TR).....	3
ANEXO C	Catalizadores	4
C.1	Rendimientos y distribución de tamaño de partícula	4
ANEXO D	Equipos de análisis	6
D.1	Microcromatógrafo de gases (μ GC).....	7
D.2	Cromatógrafo de gases-masas (GC-MS)	8
ANEXO E	Resumen de los experimentos realizados.....	9

Índice de tablas

Tabla 1.	Rendimientos y distribución del tamaño de partícula.	4
Tabla 2.	Tabla resumen de los experimentos realizados no mencionados durante la memoria.	10

Índice de figuras

Figura 1.	Dimensiones del TR utilizado.	3
Figura 2.	Isoterma de adsorción-desorción CZA-7 y CZA-7.5.	5
Figura 3.	Distribución de poros por BJH de desorción de CZA-6.5.....	6
Figura 4.	Esquema del equipo μ CGC-R3000.....	7
Figura 5.	Ejemplo de cromatograma obtenido de la primera columna, pudiéndose observar los picos correspondientes a H_2 y CO	8
Figura 6.	Esquema de la instrumentación y condiciones de análisis del GC-MS.	8

ANEXO A Cálculos realizados

Para el seguir el comportamiento de la reacción de interés, y por extensión de la actividad del catalizador, se ha llevado a cabo en base a conversión de CO₂, rendimiento y selectividad a metanol. Además, para comprobar la estanqueidad de la planta experimental, el funcionamiento de los controladores de flujo másico y la cuantificación de productos a la salida, se ha llevado a cabo un balance de materia en base al carbono.

Las ecuaciones empleadas en el cálculo de estas magnitudes se detallan a continuación.

$$\chi_{CO_2} = \frac{mol_{(CO_2(alimentan)-CO_2(salen))}}{mol_{CO_2(alimentan)}}$$

$$S_{MeOH} = \frac{mol_{MeOH_{formado}}}{mol_{MeOH_{formado}} + mol_{CO_{formado}}}$$

$$R_{MeOH} = S_{MeOH} * \chi_{CO_2}$$

$$Balance\ al\ carbono = \frac{mol_{CO_2(alimentan)} - mol_{CO_2(salen)} - \sum moles\ de\ productos}{mol_{CO_2(alimentan)}}$$

Como se puede observar, la selectividad se ha calculado en base a productos. Esto se debe a que las bajas conversiones obtenidas en la reacción inducen pequeñas oscilaciones en el cierre del balance de materia al carbono (± 0.5).

ANEXO B Descripción del reactor convencional (TR)

En la Figura 1 se observa el esquema del TR que se ha utilizado durante este trabajo.

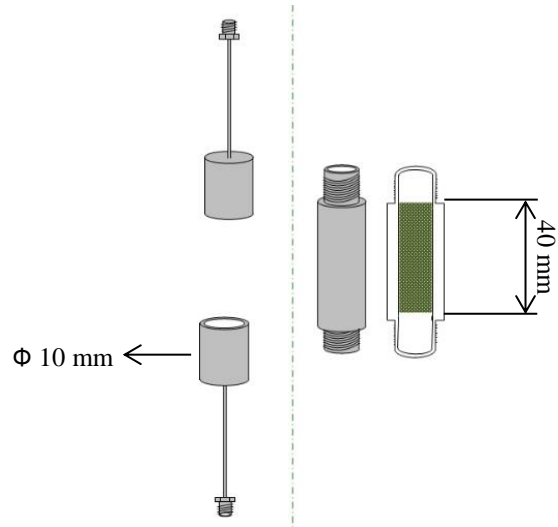


Figura 1. Dimensiones del TR utilizado.

ANEXO C Catalizadores y caracterización

C.1 Rendimientos y distribución de tamaño de partícula

A continuación se recogen los rendimientos obtenidos en la síntesis para cada catalizador preparado en este trabajo (Tabla 1). Teniendo en cuenta que el tamaño de partícula influye en la sobrepresión el sistema, es importante conocer la distribución de tamaño de los mismos siendo la fracción de interés 315-350 μm .

Tabla 1. Tabla 1. Rendimientos y distribución del tamaño de partícula.

Catalizador	Rdto (%)	Distribución de tamaño (%)		
		315-250 μm	250-150 μm	150-0 μm
<i>CZA-6</i>	106	16.76	26.99	56.25
<i>CZA-6.5</i>	102	5.460	16.19	78.35
<i>CZA-6.5(NH₄)</i>	92	16.44	19.78	63.78
<i>CZA-7</i>	91	20.17	18.78	61.06
<i>CZA-7(pH)</i>	101	22.20	28.10	49.70
<i>CZA-7.5</i>	111	9.560	14.85	76.00
<i>CZA-8</i>	107	12.47	22.03	65.23
<i>CZG-8</i>	99	15.26	19.25	65.50

Como se puede observar, hay catalizadores cuyo rendimiento supera el 100%. Esto se debe a que el rendimiento está calculado en base a la formación de los óxidos metálicos, sin tener en cuenta posibles nitratos o carbonatos que no se hayan descompuesto durante la calcinación. En cuanto a la distribución del tamaño de partícula, el porcentaje mayoritario obtenido se encuentra por debajo de 150 micras en todos los casos. De modo que han sido necesarias sucesivas aglomeraciones para obtener suficiente catalizador con el tamaño de partícula adecuado.

C.2 Isoterma de adsorción-desorción

Las curvas de adsorción-desorción de CZA-7 y CZA-7.5 se muestran en la Figura 2.

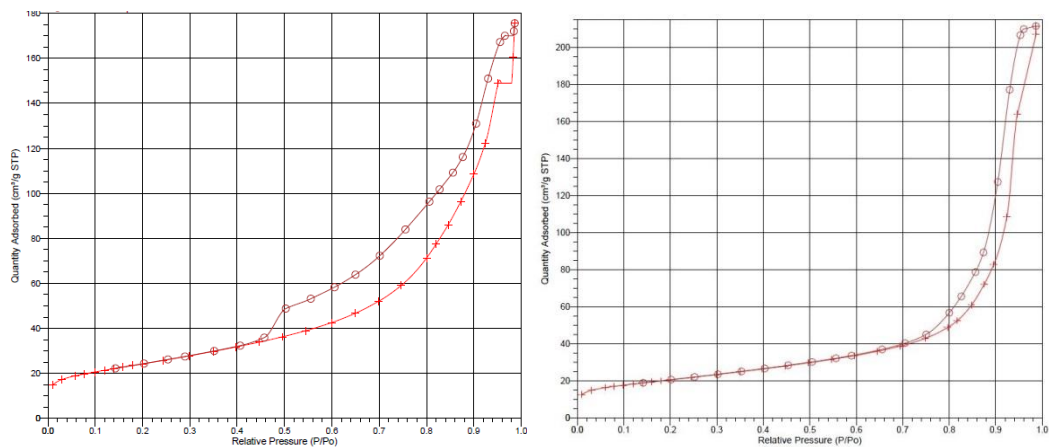


Figura 2. Isoterma de adsorción-desorción CZA-7 y CZA-7.5.

C.3 Distribución de tamaño de poro por BJH de desorción

La distribución de poros obtenida por BJH de desorción para CZA-6.5 se muestra en la figura 3.

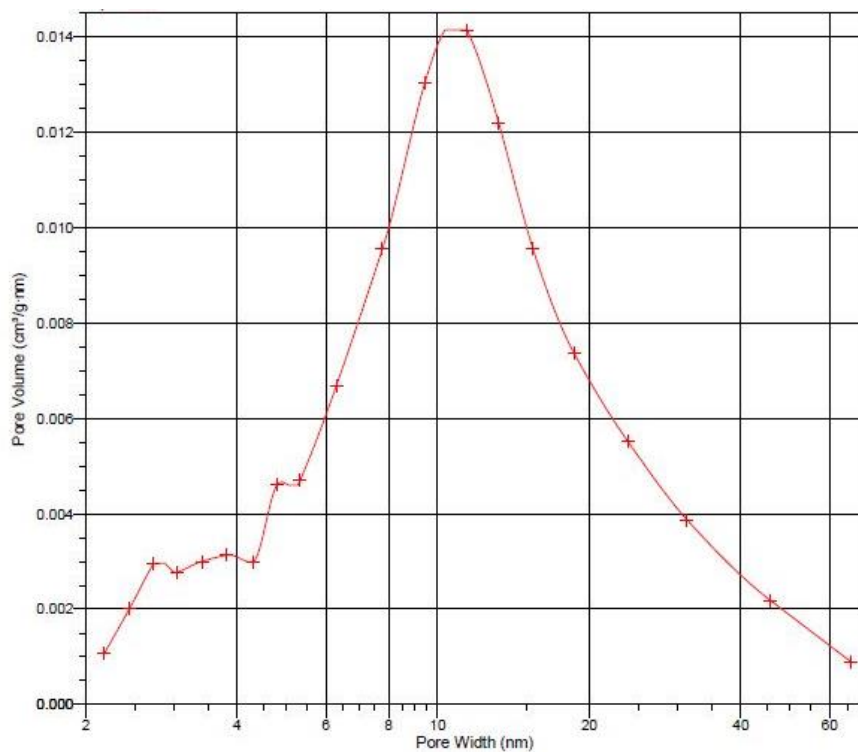


Figura 3. Distribución de poros por BJH de desorción de CZA-6.5.

ANEXO D Equipos de análisis

Este anexo tiene como objetivo presentar de manera más detallada los equipos de análisis utilizados.

D.1 Microcromatógrafo de gases (μ GC)

Como se ha mencionado en la memoria, se ha trabajado con un equipo de cromatografía de gases (μ CGC-R3000 de SRA Instruments) con detectores TCD. La Figura 4 recoge las condiciones de análisis y un esquema de su equipamiento.

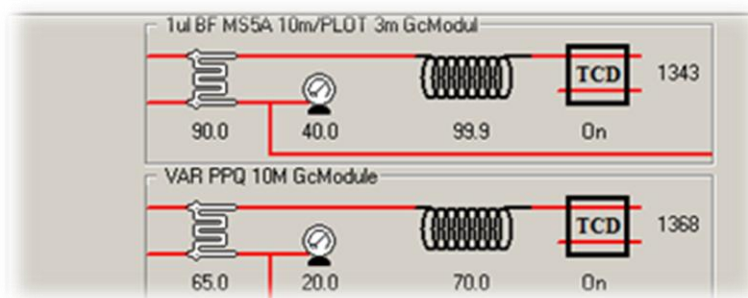


Figura 4. Esquema del equipo μ CGC-R3000

Como se puede observar, está equipado con dos líneas en paralelo compuestas de un loop y una bomba de vacío para la entrada de muestra, la columna de separación específica y un detector TCD. Las columnas son: 1ul MS5A 10m/PLOT y VAR PPQ 10M que trabajan a 100 y 70 °C respectivamente. La primera se utiliza para la separación de gases permanentes, en ella se seguían el H₂ y CO. La segunda columna se utiliza para la separación de hidrocarburos ligeros oxigenados, el CO₂ que no ha reaccionado y el metanol formado.

A continuación se presenta un ejemplo de cromatograma obtenido en el análisis de la hidrogenación catalítica de CO₂ (Figura 5).

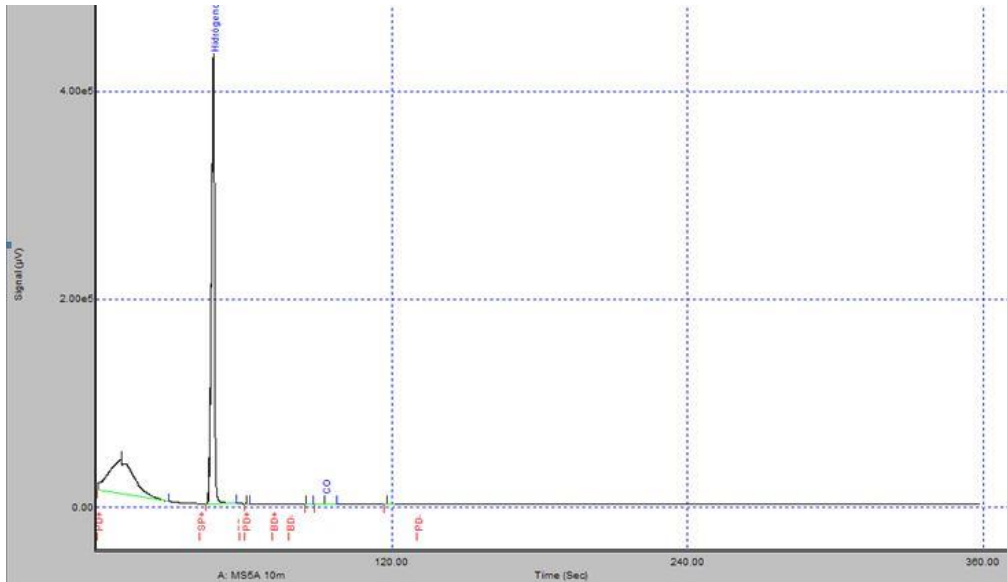


Figura 5. Ejemplo de cromatograma obtenido de la primera columna, pudiéndose observar los picos correspondientes a H₂ y CO.

D.2 Cromatógrafo de gases-masas (GC-MS)

Las condiciones de análisis del GC-MS se recogen de manera esquemática en la Figura 6, donde por un lado, se puede observar el modo de inyección y las condiciones de análisis: el tipo de columna (TRB-50.2 PONA, diseñada para el análisis de hidrocarburos pesados (parafinas, olefinas, naftalenos y aromáticos), la rampa de temperatura, la presión, el flujo total...

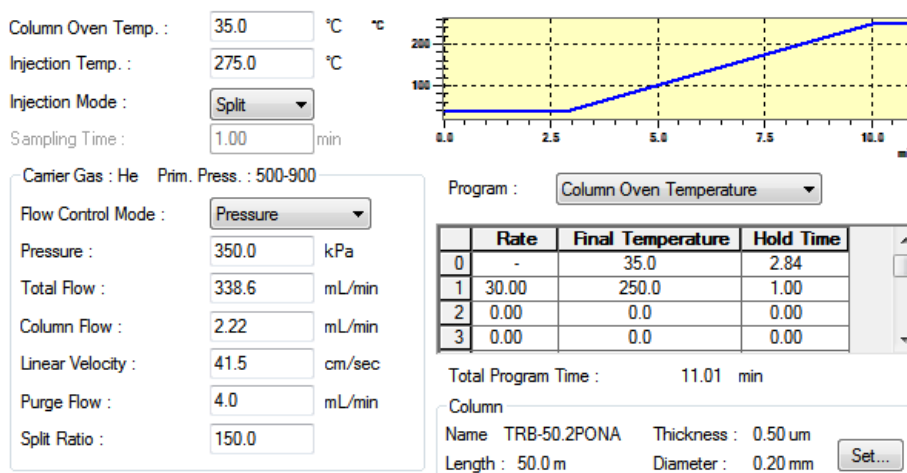


Figura 6. Esquema de la instrumentación y condiciones de análisis del GC-MS.

ANEXO E Resumen de los experimentos realizados.

En este anexo recoge una tabla resumen de todos los experimentos llevados a cabo con el objetivo de alcanzar una mejor comprensión de su comportamiento, que incluye: el catalizador utilizado y las condiciones individuales para cada experimento (Tabla 2).

Tabla 1. Tabla resumen de los experimentos realizados no mencionados durante la memoria.

Catalizador CZA-6														
P (bar)	7.00	5.00	9.00	5.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	9.00	5.00	7.00	7.00
T (K)	533	533	533	533	533	533	533	473	473	473	473	473	503	473
Ratio H₂/CO₂	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	5.00	14.0	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	5.00
Q (mL/min)	118	118	118	60.0	60.0	220	220	118	118	118	118	118	118	210
χ CO₂ (%)	9.17	7.56	3.07	7.22	12.9	5.38	14.2	0.65	3.23	1.69	1.88	1.50	5.72	1.88
S_{MeOH} (%)	6.17	5.39	11.48	4.21	7.54	10.3	12.6	70.4	71.9	54.0	59.7	49.3	23.1	60.7
R_{MeOH} (%)	0.57	0.41	0.35	0.30	0.97	0.55	1.78	0.46	2.32	0.91	1.12	0.74	1.32	1.14

Catalizador CZA-6.5													
P (bar)	7.00	9.00	5.00	7.00	7.00	7.00	7.00	9.00	9.00	7.00	7.00	5.00	7.00
T (K)	473	473	473	473	473	473	473	473	473	473	473	473	473
Ratio H₂/CO₂	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Q (mL/min)	118	118	118	220	60	118	118	118	118	60	220	118	118
χ CO₂	8.10	11.4	8.56	3.90	12.3	7.34	8.97	12.2	6.27	4.38	4.02	6.12	6.44
S_{MeOH} (%)	8.80	11.1	8.78	13.2	6.19	9.01	10.4	14.3	14.2	10.0	17.7	9.25	11.4
R_{MeOH} (%)	0.71	1.27	0.75	0.52	0.76	0.66	0.94	1.74	0.89	0.44	0.71	0.57	0.74

Catalizador CZA-7					
P (bar)	7.00	5.00	9.00	7.00	7.00
T (K)	473	473	473	473	473
Ratio H₂/CO₂	3.00	3.00	3.00	3.00	5.00
Q (mL/min)	118	118	118	220	220
χ CO₂	2.74	2.66	2.92	1.93	3.11
S_{MeOH} (%)	49.8	44.9	56.0	57.4	58.4
R_{MeOH} (%)	1.37	1.19	1.63	1.11	1.82

Catalizador CZA-8			
P (bar)	9.00	7.00	9.00
T (K)	473	473	473
Ratio H₂/CO₂	3.00	3.00	3.00
Q (mL/min)	220	118	118
χ CO₂ (%)	1.83	2.48	2.85
S_{MeOH} (%)	71.1	58.2	61.2
R_{MeOH} (%)	1.30	1.44	1.75