

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL
MEDIO AMBIENTE



DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO EN UN NUEVO REACTOR MULTIFUNCIONAL: LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS (RLFDZ) CON MEMBRANA PERMEABLE AL HIDRÓGENO

PROYECTO FIN DE CARRERA

Ignacio Julián Burillo

Abril 2010

Directores:

Javier Herguido Huerta
Carlos Téllez Ariso

AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas deseo mostrar mi agradecimiento a todas las personas que, de una manera u otra, han contribuido a que el presente Proyecto Fin de Carrera saliera adelante. En primer lugar debo agradecer la labor de mis directores, los doctores Javier Herguido y Carlos Téllez, quienes me han ayudado permanentemente con sus sabios consejos y decisiones. Su valor investigador y humano han resultado esenciales para vencer las dificultades que el proyecto ha ido planteando. A Paúl, por su entrega desinteresada, por su inestimable ayuda a pie de planta e implicación en todas y cada una de las fases del proyecto y por su calidad humana. A María y a Pilar, siempre dispuestas a resolver mis dudas desde la experiencia, a los doctores Miguel Menéndez y Jaime Soler por sus consejos y a todos aquellos con los que tuve el placer de convivir en el laboratorio.

Gracias, también, a mi familia por brindarme todo su apoyo en los momentos difíciles, por ayudarme a no desesperar e impulsarme siempre a conseguir el objetivo. A mis amigos, los de aquí y los de allá, los del SPK, donde maduré y pasé el mejor año de mi vida y, por último y de manera especial, a Elisa por su apoyo incondicional en los buenos y en los malos momentos y por animarme siempre a luchar por mis sueños.

Finalmente, quiero agradecer a la Dirección General de Investigación el apoyo económico prestado a través del Proyecto de Investigación CTQ2007-63420-PPQ y al grupo de investigación CREG por confiar en mí para llevarlo a cabo.

RESUMEN

El propileno es una olefina con múltiples usos, tanto en la industria petroquímica para la producción de poligasolinas (usado como aditivo) como en la industria química para la elaboración de polímeros (polipropileno, acrilonitrilo, oxoalcoholes, óxido de propileno, butanol, cumeno, isopropanol y oligómeros de propeno).

Debido a su gran utilidad, la demanda de olefinas ligeras (etileno y propileno, principalmente) ha sufrido un fuerte incremento durante las últimas décadas, lo que ha significado el comienzo del desarrollo de nuevos procesos alternativos a los petroquímicos tradicionales (craqueo con vapor y craqueo catalítico). Los procesos de producción directa de propileno a partir de deshidrogenación catalítica no oxidativa se vienen realizando desde los años 30 aunque también han sido propuestas, a escala de laboratorio, deshidrogenaciones oxidativas y utilización de reactores de membrana.

Las limitaciones de la deshidrogenación de propano residen, principalmente, en la alta endotermicidad de la reacción, la restricción del equilibrio termodinámico (bajas conversiones) y la existencia de reacciones paralelas (craqueo) que merman la selectividad al producto deseado. Además, el proceso obtiene rendimientos adecuados únicamente trabajando a temperaturas elevadas, a las cuáles existe formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, produciendo su desactivación. Todos estos efectos adversos se pretenden mitigar trabajando con el RLFDZ recientemente patentado en la Universidad de Zaragoza y complementándolo con la utilización en el propio reactor de membranas permeoselectivas al H_2 .

En trabajos previos se experimentó con un catalizador de Pt-Sn / $MgAl_2O_4$ para llevar a cabo la reacción obteniéndose resultados prometedores en la deshidrogenación de alcanos, mejorando los obtenidos con soportes basados en alúmina. Las dos zonas inducidas en el reactor permiten reacción y regeneración de catalizador al mismo tiempo en continuo y, además, el uso de membranas para retirar el H_2 formado en reacción desplazará el equilibrio hacia la formación de propileno. Esto resultaría un problema grave en un reactor convencional pues favorece la deposición de coque en la superficie del catalizador y su consiguiente desactivación, pero en el RLFDZ está resuelto por la regeneración en continuo.

Los objetivos de este proyecto son detallados a continuación:

- 1.- Síntesis y estabilización del catalizador Pt-Sn / $MgAl_2O_4$.
- 2.- Determinación de propiedades fluidodinámicas mediante ensayos de fluidización.
- 3.- Calibración de equipos de proceso (Cromatógrafo de gases microGC-R3000, medidores de flujo).
- 4.- Montaje y puesta a punto del sistema experimental.
- 5.- Fase experimental (ensayos de reacción con variación de temperaturas, presiones parciales de reactivos, alturas relativas reacción-regeneración y fuerzas impulsoras de permeación a través de membrana en reactor multifuncional). Optimización de las condiciones experimentales.
- 6.- Discusión acerca de los resultados obtenidos y comparación con los hallados en estudios previos sobre deshidrogenación de propano llevados a cabo en otros sistemas experimentales, con distintos catalizadores y sin la utilización de membranas.

ÍNDICE

MEMORIA	1
Capítulo I: Objetivos	1
Capítulo II: Antecedentes	3
Capítulo III: Procedimiento Experimental	9
III.1 Montaje Experimental	9
III.2 Síntesis del Catalizador	10
III.3 Caracterización del Catalizador	11
III.4 Reacción: Deshidrogenación de Propano	12
Capítulo IV: Resultados y Discusión	17
IV.1 Ensayos de Fluidización	17
IV.2 Estabilización del Catalizador	18
IV.3 Reacción en Reactor de Lecho Fluidizado Convencional (una sola zona)	19
IV.4 Deshidrogenación en Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas	21
IV.5 Reacción en RLFZ con membrana permeoselectiva a H ₂	26
IV.6 Comparación con Resultados obtenidos con otros Sistemas de Reacción	29
Capítulo V: Conclusiones y Propuestas de futuro	31
V.1 Conclusiones	31
V.2 Propuestas de futuro	33
Nomenclatura	37
Bibliografía	39
ANEXOS	43
Anexo A: Reactores de lecho fluidizado	45
A.1 Reactores de lecho fluidizado. Generalidades	45
A.2 Aplicación y desarrollo de los reactores de lecho fluidizado	47
A.3 Reactores de lecho fluidizado de dos zonas (RLFZ)	48
A.4 Reactores de membrana	51
A.5. Reactor multifuncional	52
Anexo B: Síntesis, caracterización y propiedades de la membrana de fibra hueca de Pd	55
B.1 Síntesis de membranas cerámicas de fibra hueca	56
B.2 Deposición de Pd sobre la membrana cerámica de fibra hueca	58

B.3 Caracterización de la membrana de fibra hueca de Pd	59
B.4 Modelado de la carcasa protectora.....	59
B.5 Sellado membrana-carcasa. Integración en el reactor multifuncional	60
Anexo C: Calibración de equipos.....	63
C.1 Calibrado del cromatógrafo μ GC-R3000.....	63
C.2 Calibrado de controladores de flujo.....	65
Anexo D: Instalación	67
D.1 Sección de alimentación	68
D.2 Sección de reacción	68
D.3 Sección de análisis.....	69
Anexo E: Relación de reactivos utilizados.....	71
Anexo F: Síntesis del catalizador (Pt-Sn/MgAl₂O₄) y propiedades catalíticas ...	73
F.1 Síntesis del soporte.....	73
F.2 Síntesis del catalizador	75
F.3 Estabilización del catalizador.....	78
F.4 Propiedades catalíticas	79
Anexo G: Caracterización del catalizador	81
G.1 Análisis por Difracción de Rayos X (XRD).....	81
G.2 Análisis de la Superficie específica (BET).....	81
G.3 Estudio fluidodinámico (ensayo de fluidización).....	83
Anexo H: Cálculos	87
H.1 Conversión, selectividad y balance al carbono.....	87
H.2 Velocidad de mínima fluidización teórica (Pt-Sn/MgAl ₂ O ₄).....	89
H.3 Flujo de permeación nominal para la membrana de fibra hueca de Pd.....	91



CAPÍTULO I

OBJETIVOS

El presente Proyecto Fin de Carrera queda enmarcado en una de las líneas de investigación del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores de la Universidad de Zaragoza (CREG), perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) y tiene como fin el estudio de un nuevo reactor multifuncional para la deshidrogenación catalítica de alcanos.

La deshidrogenación catalítica de propano, $C_3H_8 \leftrightarrow H_2 + C_3H_6$, constituye un proceso altamente endotérmico, fuertemente limitado por el equilibrio termodinámico y, a su vez, coexisten con él reacciones secundarias como el craqueo catalítico del propano y la formación de coque, el cuál se deposita sobre la superficie del catalizador, produciendo su desactivación.

Estas limitaciones se pueden mitigar con la implantación de un Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ), complementándolo con la utilización en el propio reactor de membranas permeoselectivas al H_2 . Las dos zonas inducidas en el reactor permiten realizar la reacción y la regeneración de catalizador al mismo tiempo en continuo y, además, el uso de membranas para retirar el H_2 formado en reacción desplazará el equilibrio hacia la formación de propileno.

En trabajos previos realizados en el CREG se ha experimentado ya con este reactor multifuncional [1] utilizando un catalizador de Pt-Sn-K/ γ - Al_2O_3 pero se ha encontrado que al retirar el hidrógeno del medio de reacción, la velocidad de formación de coque aumenta, en una cuantía difícil de compensar por la conversión del mismo en la zona de oxidación del lecho, evitando con ello la mejora que supone el desplazamiento del equilibrio. Paralelamente, también en el CREG, se experimentó con un catalizador de Pt-Sn / $MgAl_2O_4$ para llevar a cabo la reacción en RLFDZ, obteniéndose resultados prometedores en la deshidrogenación de alcanos [2] que mejoran los obtenidos con soportes basados en alúmina siendo, además, un catalizador con baja velocidad de formación de coque.

Por tanto, el objetivo principal y novedoso perseguido con el desarrollo de este proyecto es comprobar la integración del catalizador Pt-Sn / $MgAl_2O_4$ con el nuevo sistema de reacción multifuncional planteado buscando las condiciones óptimas de operación para maximizar el rendimiento de la reacción de deshidrogenación de propano. Para lograr este objetivo principal, se presenta una relación de objetivos parciales en los que se ha desarrollado el presente proyecto.

- a) Llevar a cabo la síntesis, estabilización y caracterización del catalizador Pt-Sn / $MgAl_2O_4$.
- b) Determinar las propiedades fluidodinámicas del catalizador.
- c) Llevar a cabo el montaje y puesta a punto del sistema experimental.

d) Realizar ensayos de reacción con variación de temperaturas, presiones parciales de reactivos, velocidades de flujo y alturas relativas reacción-regeneración e introducción de membrana permeoselectiva. Se busca optimizar las condiciones experimentales.

e) Realizar una discusión acerca de los resultados obtenidos y establecer una comparación con los hallados en estudios previos sobre catalizador de alúmina y sin utilización de membranas.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Con una producción y un consumo mundial de aproximadamente 73 millones de toneladas en 2008 [3], el propileno es una de las olefinas ligeras más demandadas en el mercado debido a su gran abanico de utilidades. De entre sus múltiples usos destaca la producción de polipropileno, uno de los polímeros más versátiles debido a la combinación de sus buenas propiedades mecánicas y químicas [4]. Además, el propileno es utilizado tanto en la Industria Petroquímica para la producción de poligasolinas (usado como aditivo) como en la Industria Química, en la elaboración de compuestos tales como acrilonitrilo, oxoalcoholes u óxido de propileno. Según datos de 2008 recogidos por la agencia SRI Consulting, el 65% del propileno producido se dedica a la síntesis de polipropileno, el 25% a la obtención de diversos productos de la Industria Química y el 10% restante es utilizado en refinerías en la producción de aditivos (Figura II.1).

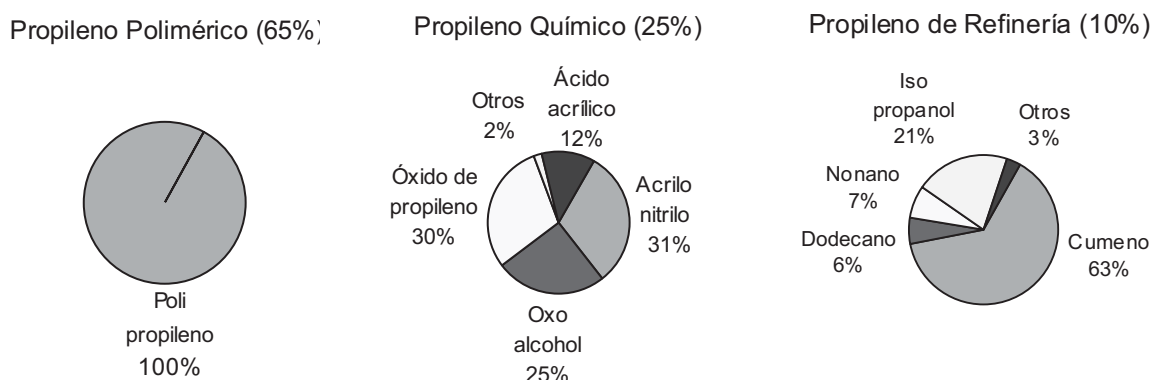


Figura II. 1 Distribución del consumo mundial (2008) de compuestos derivados del propileno en la Industria Química y en la Petroquímica.

Debido a su gran utilidad, las olefinas ligeras (etileno y propileno, principalmente) han sufrido un fuerte incremento en su demanda durante las últimas décadas a razón del 5,7% anual [5]. La evolución de ésta en los últimos 20 años se muestra en la Figura II.2. Además, se estima que la demanda de propileno sobrepasará a la de etileno a mediados de la presente década [6] a pesar de que el consumo de etileno apunta a duplicarse hacia el año 2015. Este hecho ha significado el comienzo del desarrollo de procesos de producción alternativos a los petroquímicos tradicionales, reformado con vapor y craqueo catalítico. En ambos procesos, las olefinas ligeras se obtienen como subproductos, condicionando la producción de propileno a la de otros productos de refinería, especialmente etileno. Por ese motivo, se han investigado nuevos procesos que dispongan de más flexibilidad y aumenten las ratios propileno/etileno producidos sin afectar la producción de etileno [5].

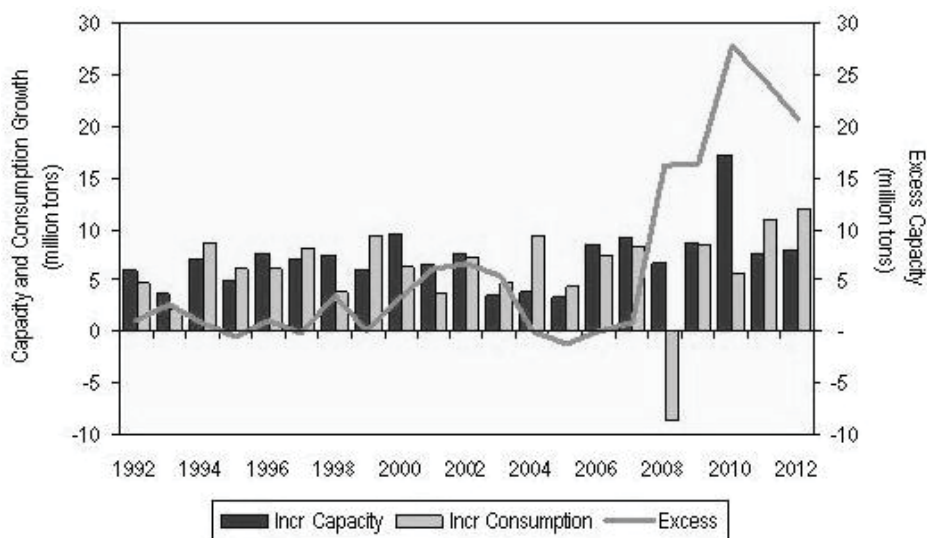
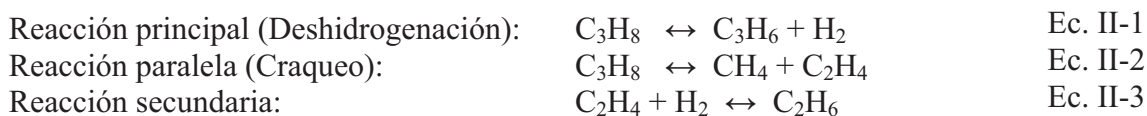


Figura II. 2 Crecimiento global del consumo y la capacidad de producción de Etileno y Propileno en las dos últimas décadas. [7]

Entre los procesos de producción directa de propileno a partir de propano [8] destaca la deshidrogenación catalítica no oxidativa. Este proceso se viene realizando ya desde los años 30 y ha sido desarrollado a nivel industrial. Otros procesos tales como deshidrogenación oxidativa [9-11] y utilización de reactores de membrana para desplazar el equilibrio [12-14] han sido propuestos a escala de laboratorio.

Así, la revalorización del propileno debido al incremento de su demanda, junto a la disponibilidad creciente de alcanos de cadena corta, producto de una legislación ambiental más exigente que penaliza el uso de hidrocarburos pesados debido a sus altas emisiones, ha convertido los procesos de deshidrogenación de alcanos en una alternativa económicamente viable y atractiva.

Sin embargo, la deshidrogenación de propano plantea una serie de inconvenientes [15]. El primero es que la reacción se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico. En la Figura II.3, se refleja la conversión de equilibrio en función de la temperatura, obtenida mediante el simulador de procesos Aspen Hysys (Hyprotech). Además, la reacción es altamente endotérmica ($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = 120 \text{ kJ/mol}$), siendo necesario un gran aporte de calor para poderla llevar a cabo. Por otro lado, según diversos estudios [16-19] además de la deshidrogenación de propano (reacción principal), tiene lugar el craqueo térmico y reacciones secundarias a partir de ambas como la hidrogenación de etileno [20], que disminuyen el rendimiento global del proceso. (Ecuaciones II.1 - II.3)



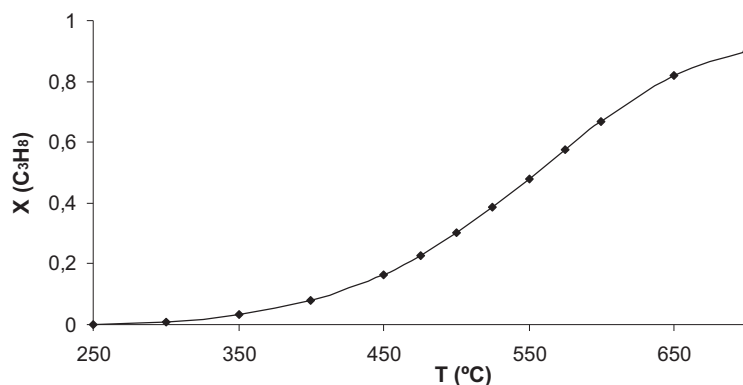
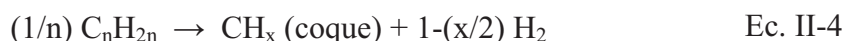


Figura II. 3 Evolución de la conversión de equilibrio con la temperatura para la deshidrogenación de propano.

Como se ha expuesto, a fin de obtener conversiones significativas es necesario que la reacción se lleve a cabo a altas temperaturas. Sin embargo, en estas condiciones los hidrocarburos se descomponen rápidamente formando depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, desactivándolo (Ecuación II.4). Además, tanto el craqueo térmico como la deposición de coque están favorecidas termodinámicamente y cinéticamente frente a la deshidrogenación. La descomposición es especialmente relevante en el caso de las olefinas [17]:



$$x \in [0,8-1,2].$$

Los procesos industriales han resuelto tradicionalmente el problema de la deposición de coque mediante la utilización de reactores en serie, es decir, equipos de reacción, purga y regeneración oxidativa (combustión de coque) trabajando en estado pseudo-estacionario de manera cíclica. De hecho, las tecnologías punteras en producción de propileno basadas en la deshidrogenación de propano (Phillips STAR, Linde y Oleflex [UOP]) basan la regeneración del catalizador en procesos cíclicos de varios reactores o, directamente, reduciendo la coquización por co-alimentación de propano e hidrógeno. Estos procesos consiguen conversiones de propano del orden del 20% y selectividades a propileno del 85-90% [21].

Con el presente trabajo, se pretenden mitigar las limitaciones que condicionan la reacción de deshidrogenación de propano mediante la utilización de un Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ) en consonancia con un catalizador de altas prestaciones (Pt-Sn/MgAl₂O₄) y complementado con la utilización, en el propio reactor, de membranas de fibra hueca de paladio permeoselectivas al H₂.

Como se ha comentado anteriormente, La espinela de MgAl₂O₄ impregnada en Pt (0,3%wt.) y Sn (0,3%wt.) ha sido ya utilizada en la deshidrogenación de alcanos, concretamente en la deshidrogenación catalítica de n-butano [2] y en la deshidrogenación de propano en reactor de lecho fijo con co-alimentación de hidrógeno [22], obteniéndose una menor formación de residuos carbonosos respecto a los generados por los soportes basados en alúmina, debido a su menor acidez.

Por su parte, el reactor multifuncional (RLFDZ con acoplamiento de membrana permeoselectiva) se utilizó en deshidrogenación de propano con un catalizador de Pt, Sn, K soportado en γ -alúmina, obteniéndose mejoras en el rendimiento global a propileno por acción de la membrana, pero fracasando en el intento de lograr sobrepasar la conversión de equilibrio. En el “*Anexo A: Reactores de lecho fluidizado*” se detallan las diferentes configuraciones de reactores de lecho fluidizado (RLF) utilizadas en las investigaciones del CREG.

En este marco de estudio se integra el trabajo actual. Se busca complementar las ventajas que ofrece el reactor multifuncional (RLFDZ+Membrana) (Figura II.4) con el uso de un catalizador mejorado respecto a la deshidrogenación de alcanos.

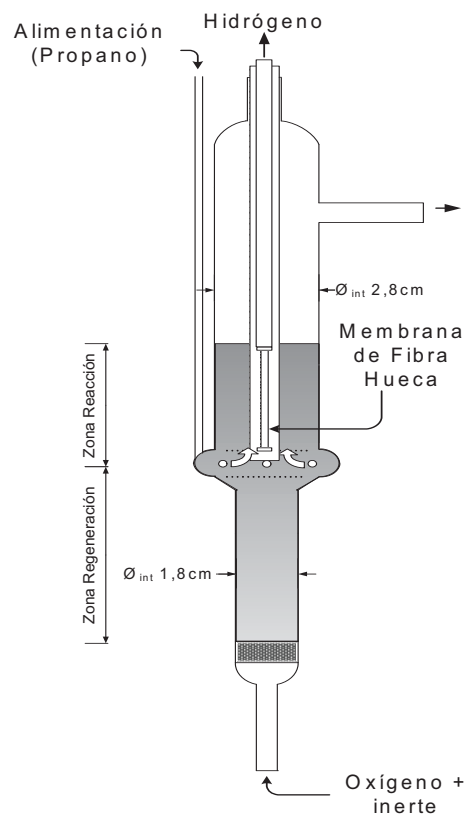


Figura II. 4 Esquema del reactor de lecho fluidizado de dos zonas combinado con una membrana de fibra hueca de Pd.

El diseño del sistema experimental se ha concebido de forma que, por un lado, mediante una alimentación en puntos separados del lecho se generen dos zonas de lecho comunicadas en el reactor que permitan reacción y regeneración del catalizador al mismo tiempo en continuo gracias a la transferencia de sólido fluidizado entre ambas. Además, la diferente sección entre una zona y otra del reactor permite trabajar en ellas en condiciones semejantes de fluidización, pero con caudales alimentados muy distintos. Por otro lado, gracias al uso de membranas permeoselectivas, se retirará selectivamente hidrógeno de la zona de reacción, desplazando el equilibrio de ésta hacia la formación del producto deseado (propileno). Cabe destacar que la retirada de H_2 , a su vez, favorece la deposición de coque sobre la superficie del catalizador y su consiguiente desactivación, pero gracias al sistema de dos zonas (RLFDZ) el problema queda resuelto por la regeneración en continuo.

Además, el catalizador Pt-Sn/MgAl₂O₄ cuenta, como soporte, con una espinela que conserva la elevada superficie específica de los soportes de Al₂O₃ (favoreciendo la dispersión de centros activos) pero lo mejora reduciendo su acidez por adición de Mg, (reduciendo la deposición de residuos carbonosos). El platino, aún en bajas cantidades, es muy activo catalíticamente y el estaño estabiliza el catalizador, mejora la relación deshidrogenación / craqueo y disminuye la capacidad de hidrogenólisis del Pt, reduciendo su sinterización.

La membrana de fibra hueca de Pd fue suministrada por el grupo de investigación de Dr. K. Li del Imperial College London (Reino Unido). Esta membrana es selectiva a hidrógeno y está constituida por un soporte de fibra hueca de Al₂O₃ con estructura simétrica sobre el que se ha depositado directamente el paladio [1]. El sustrato del que está compuesta la fibra hueca se sintetizó según el procedimiento descrito en literatura [23]. La suspensión para realizar la deposición por “spinning” (extrusión a través de matriz cilíndrica), se prepara a partir de partículas de alúmina de distinto tamaño suspendidas en una emulsión de disolvente y aditivos poliméricos. Tras un proceso de desgasificación a vacío, presurización y extrusión, se obtiene la fibra hueca final sobre cuya superficie externa se depositará el paladio. El resto de la superficie exterior se sella por esmaltado (Figura II.5) [1]. Una descripción más detallada del proceso de síntesis de la membrana se incluye en el “Anexo B: Síntesis, caracterización y propiedades de la membrana de fibra hueca”.

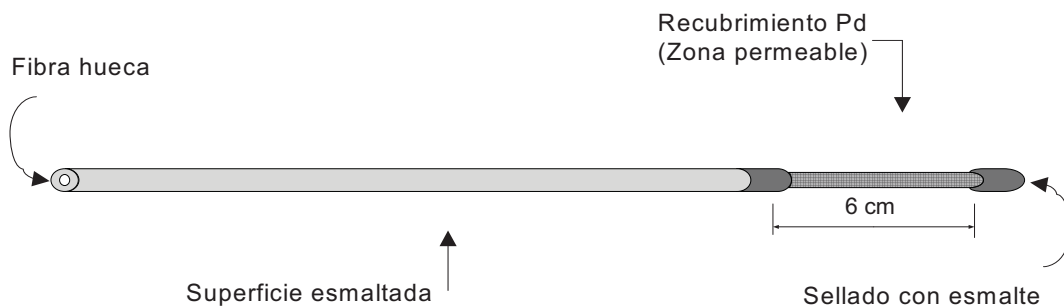


Figura II. 5 Esquema de la membrana de fibra hueca de paladio.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTALIII.1) Montaje experimental:

Se ha realizado la puesta a punto del sistema experimental de reacción. Un esquema de la planta se muestra en la Figura III.1.

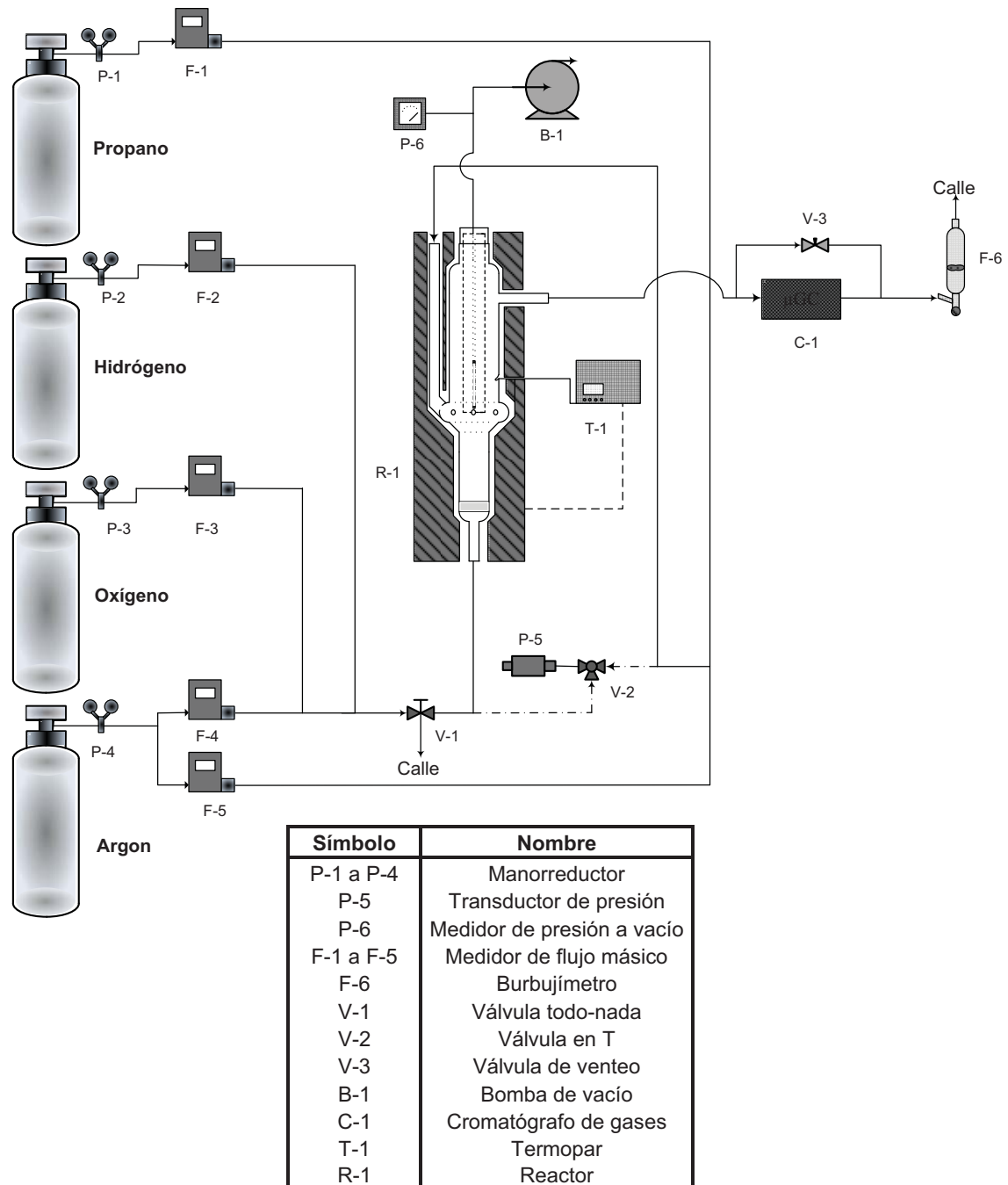


Figura III. 1 Esquema del sistema experimental con breve descripción de los equipos de trabajo.

La planta consta de gases de trabajo (Ar , H_2 , O_2 y C_3H_8). Los caudales se controlan mediante medidores de flujo. El transductor de presión mide la presión de la línea de reacción, mientras la temperatura del horno calefactor del reactor es controlada por un termopar situado en contacto con el lecho de éste. El vacío en la línea de membrana se realiza con una bomba. Con el cromatógrafo de gases, previo calibrado (Ver “*Anexo C: Calibración de equipos*”), se determina la composición de la corriente de salida del reactor y con el burbujímetro se mide el caudal de dichos gases. La válvula de aguja, situada tras el cromatógrafo, regula la sobrepresión en la línea de reacción de modo que una pequeña fracción del caudal entre al cromatógrafo y el resto se derive. Todas las conexiones están realizadas con tubos de nylon y uniones rápidas. Los diversos reactores utilizados están fabricados en cuarzo. Para una descripción más detallada de los equipos que integran la planta, consultar el “*Anexo D: Instalación*”.

III.2) *Síntesis del catalizador:*

Para llevar a cabo la síntesis del catalizador, $\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$, se ha seguido el método de preparación por co-precipitación descrito en la literatura [23,24]. La relación de reactivos usados en la síntesis del catalizador, así como los utilizados en la reacción de deshidrogenación, se detallan en el “*Anexo E: Relación de reactivos utilizados*”.

Para realizar la síntesis del soporte se ponen en contacto cantidades estequiométricas de sendas disoluciones de nitrato de magnesio y nitrato de aluminio hidratados. La co-precipitación se lleva a cabo durante una hora en condiciones controladas: agitación, $T = 50^\circ\text{C}$ y medio básico ($\text{pH} = 9,5$) mantenido por adición de hidróxido de amonio. Tras dos horas, se obtiene un gel blanco que, tras un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente, es centrifugado (10.000 rev/min, 10 minutos) y lavado con varios volúmenes de agua. El gel escurrido se seca (120°C , 15 horas) y, por último, se calcina (800°C , 8 horas).

La preparación del catalizador conlleva la impregnación secuencial a humedad incipiente de los componentes activos en el soporte previamente sintetizado. Sn (0,3%wt.) y Pt (0,3%wt.), son impregnados consecutivamente a partir de una solución ácida de cloruro de estaño y una solución acuosa de ácido cloroplátinico, ambas mantenidas durante 6 horas en agitación. Al término de cada impregnación se secan las muestras durante 12 horas a 120°C . Posteriormente, se calcina el catalizador (rampa de calentamiento = $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_{\text{calcinación}} = 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc.}} = 3$ horas) y, finalmente, el sólido se tamiza a fin de obtener una distribución de tamaños de grano comprendida entre 160 y 250 μm . En el “*Anexo F: Síntesis del Catalizador (Pt-Sn/MgAl₂O₄) y propiedades catalíticas*” se explica la preparación más en detalle.

Por último, debe estabilizarse el catalizador, de modo que se obtenga un sólido envejecido que presente una actividad constante, en función de las condiciones de operación, a lo largo de la posterior fase experimental. Esto es, se precisa un catalizador que haya sido sometido a varios ciclos de reducción, reacción y regeneración en condiciones exigentes para afianzar la reproducibilidad de su respuesta.

Para ello, se han realizado seis ciclos de reducción-reacción-regeneración a la espinela de $\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$ a fin de obtener el catalizador estabilizado. Este hecho se constatará cuando la respuesta del sistema, sometido a reacción en dos ciclos consecutivos, coincida.

Las condiciones de cada uno de los procesos del ciclo son las siguientes:

- a) *Reducción*: H_2 : Ar = 1:3 a 560°C durante 2:00 h, $Q_{v,T} = 400 \text{ mL}_{STP}/\text{min}$
 b) *Reacción*: C_3H_8 : Ar = 1:1 a 550°C durante 1:15 h, $Q_{v,T} = 280 \text{ mL}_{STP}/\text{min}$
 c) *Regeneración*: O_2 : Ar = 1:20 a 550°C durante 1:30 h. $Q_{v,T} = 315 \text{ mL}_{STP}/\text{min}$

Tras un nuevo tamizado (250 μm - 160 μm), a fin de retirar las partículas de finos que hayan podido formarse por elutriación durante la estabilización, el catalizador queda completamente preparado para afrontar la fase experimental.

III.3) *Caracterización del catalizador:*

Una vez sintetizado el catalizador es necesario caracterizarlo, es decir, es preciso realizar distintos análisis al sólido para determinar sus características estructurales y catalíticas.

En primer lugar, a través del *Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad de Zaragoza*, se ha realizado la Difracción de Rayos X (XRD) sobre una muestra de catalizador a fin de conocer su estructura cristalina. El espectro de difracción de rayos X (Figura III.2) ha sido realizado con un difractómetro modelo Rygaku/Max System. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio con un monocromador de grafito, para poder seleccionar la radiación $CuK\alpha$ del ánodo de cobre ($\lambda=1,5414 \text{ \AA}$) y trabaja con un ángulo de barrido (2θ) de 10° a 80° y una velocidad de $0,03 \text{ }^\circ/\text{s}$. Finalmente, el espectro XRD de Pt-Sn/MgAl₂O₄ muestra la estructura característica de una espinela de aluminato de magnesio.

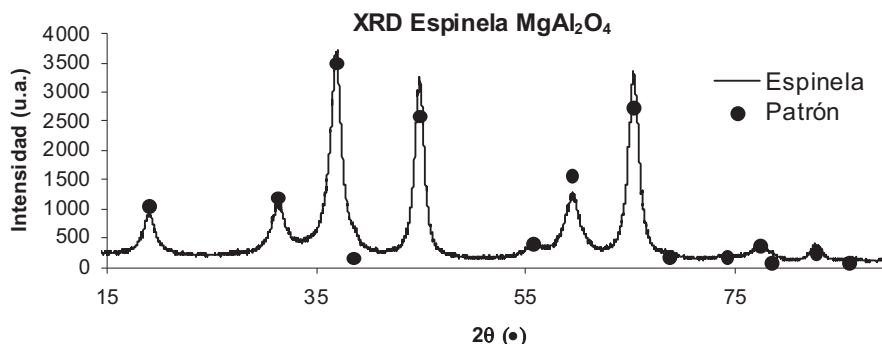


Figura III. 2 Espectro XRD del catalizador 0,3%Pt – 0,3%Sn / MgAl₂O₄.

Se ha realizado también un análisis BET para determinar la superficie específica del catalizador, obteniéndose: $S_{g, \text{catalizador}} = 76 \text{ m}^2/\text{g}$. (Ver “*Anexo G: Caracterización del catalizador*”). Nota: $S_{g, \text{soporte}} = 87 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por último, previo calibrado de los medidores de flujo (ver “*Anexo C: Calibración de Equipos*”), se han realizado dos ensayos de fluidización^(*) en atmósfera inerte con el objetivo de obtener la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para dos fracciones de sólido Pt-Sn/MgAl₂O₄ (dp_1 : 160-250 μm y dp_2 : 100-250 μm). Los experimentos consisten en medir la pérdida de carga sufrida por el gas debida al lecho de catalizador, al variar el caudal de gas inyectado. Ambos ensayos se ha realizado en

un reactor de lecho fluidizado convencional de sección constante ($\phi_{\text{int}} = 2,8 \text{ cm}$) con entrada inferior, placa distribuidora, salida lateral y orificio central para termopar. El gas de arrastre es argón. Las temperaturas de trabajo son, respectivamente, 500°C y 550°C . Los pesos de catalizador: $m_1 = 20,26\text{g}$ y $m_2 = 14,81\text{g}$.

Tras llevar a cabo el ensayo, se representa la curva ΔP_{lecho} vs. u_{Ar} y la u_{mf} se calcula como la intersección entre la pérdida de carga máxima ideal del lecho ($\Delta P_{\text{máx,ideal}} = W_{\text{cat}} / S_{\text{lecho}}$) y la recta $\Delta P_{\text{lecho}} / u_{\text{Ar}}$ para lecho fijo (bajos valores de velocidad). En el Apartado G.3 del “Anexo G: Caracterización del catalizador” se lleva a cabo la descripción completa del ensayo fluidodinámico.

(*) El segundo ensayo se ha realizado meses después por la necesidad de reponer la fracción de sólido fugado por elutriación en los experimentos llevados a cabo hasta ese momento.

III.4) Reacción: Deshidrogenación de propano:

El objetivo primordial de la fase experimental es comprobar el comportamiento de la reacción, es decir, realizar el seguimiento de la conversión de propano ($X_{\text{C}_3\text{H}_8}$), selectividad a propileno ($S_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8}$), rendimiento a propileno ($R_{\text{C}_3\text{H}_6} = X_{\text{C}_3\text{H}_8} S_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8}$) y a craqueados, etc. en función de las condiciones experimentales impuestas (temperatura del lecho, caudal alimentado/peso de catalizador, fracción molar de reactivos alimentados, etc.) en un lecho conformado por el catalizador sintetizado: Pt-Sn/MgAl₂O₄.

Una vez estabilizado el catalizador, se ha procedido a diseñar la tabla paramétrica de experimentos a realizar en función de las variables de operación que pueden incidir en el rendimiento de la reacción. Se han realizado las siguientes consideraciones:

- Se ha fijado, para todos los experimentos, una fracción molar de reactante $\chi_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,5$. Esto es, el caudal de propano que entra al reactor se diluye al 50% con un gas inerte (argón) o, en el caso del RLFDZ, diluido al 50% con una mezcla O₂-Ar.
- El peso de catalizador utilizado será, para cada serie de experimentos, el mismo. Por lo tanto, el parámetro $W_{\text{cat}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ se mantendrá constante a lo largo de dichas series.
- Al no variar el peso de catalizador entre series experimentales, la relación de alturas entre la zona de reacción y la zona de regeneración (o, análogamente, $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}}$) se mantiene constante en estos casos.
- La velocidad reducida ($u_r = u_{\text{gas}}/u_{\text{mf}}$), se establecerá de modo que se asegure la fluidización en todos los puntos del lecho y permanecerá constante a lo largo de toda la fase experimental. (En trabajos previos se reporta la escasa o nula incidencia de este parámetro en los resultados finales [conversión, selectividad]).

A su vez, concurren una serie de limitaciones:

- Como ya se ha comentado, la deshidrogenación de propano está limitada por el equilibrio termodinámico, de modo que las conversiones máximas alcanzables vienen determinadas por la temperatura de operación del reactor.
- La temperatura de trabajo debe ser suficientemente alta para asegurar una conversión aceptable pero, a su vez, muy altas temperaturas de operación podrían llevar a la sinterización del sólido catalítico.
- Las membranas permeoselectivas son sensibles a la temperatura y no se recomienda trabajar con ellas a temperaturas superiores a 550°C.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, las condiciones límite de operación y la revisión de la bibliografía, se ha convenido trabajar con los parámetros detallados en la Tabla III.1. Para todos los experimentos se ha realizado un seguimiento de la reacción a partir de los datos de salida del cromatógrafo (análisis cada dos minutos) y de la medida del caudal con el burbujímetro. Para dar validez a las medidas experimentales, se ha comprobado el cierre de los balances al carbono en todos los casos. El valor promedio de cierre, sin tener en cuenta el coque depositado sobre el catalizador, ronda el 98%. En el “*Anexo H: Cálculos*” se detallan diversos ejemplos de cálculo de conversión, selectividad, rendimiento y cierre de balances de carbono.

Tabla III. 1: Relación de variables e intervalos de operación.

	RLF convencional	RLFDZ	RLFDZ + Membrana
T_r (°C)	500 – 575	525 – 575	550
% O₂ (-)	–	0 – 5	4 – 6
P_{vac} (mbar)	–	–	5
W_{cat}/F_{C₃H_{8,0}} (kg·s/mol)	350	90 – 140	90 – 150
W_{cat,react} / W_{cat,reg} (-)	–	1,1 – 1,7	1,1 – 1,8
u_{r,react} (-)	1,2	2,3	2,3 – 3,3
u_{r,reg} (-)	–	2,8	2,8 – 4,0

Tanto las velocidades reducidas en las zonas de reacción y regeneración, respectivamente, como la relación de masa de catalizador en las zonas de reacción / regeneración dependen del parámetro $W_{cat}/F_{C_3H_{8,0}}$, ya que el volumen de la zona de regeneración está fijado por la geometría del reactor y, por tanto, $W_{cat,reg} = cte$. Además, se ha fijado la fracción molar de propano $\chi_{C_3H_8} = 0,5$, por lo que $F_{C_3H_{8,0}}$ constituye siempre la misma fracción del caudal másico total, relacionado directamente con la velocidad reducida en cada sección del lecho. Por lo tanto, el número de variables de operación se reduce a cuatro:

- Temperatura de reacción, (T_r).
- Porcentaje de oxígeno para regeneración en continuo en el RLFDZ, (%O₂).
- Relación peso / caudal, ($W_{cat}/F_{C_3H_{8,0}}$).
- Fuerza impulsora de permeación a través de la membrana, ($\Delta P_{membrana}$).

En la Tabla III.2 se especifican las series de experimentos realizadas para llevar a cabo el análisis del sistema de reacción.

Tabla III. 2 Relación de experimentos realizados

Serie	Temperatura (°C)	% O ₂ (-)	W _{cat} /F _{C₃H_{8,0}} (kg·s/mol)	ΔP _{membrana} (bar)
1	<i>Influencia de la temperatura (RLF)</i>			
1.1	500	-	350	-
1.2	525	-	350	-
1.3	550	-	350	-
1.4	575	-	350	-
2	<i>Influencia del porcentaje de oxígeno a 550°C (RLFDZ)</i>			
2.1	550	1	140	-
2.2	550	2	140	-
2.3	550	3	140	-
2.4	550	4	140	-
2.5	550	5	140	-
3	<i>Influencia del porcentaje de oxígeno a 525°C (RLFDZ)</i>			
3.1	525	1	140	-
3.2	525	2	140	-
3.3	525	3	140	-
4	<i>Influencia del porcentaje de oxígeno a 575°C (RLFDZ)</i>			
4.1	575	2	90	-
4.2	575	3	90	-
5	<i>Influencia de la relación peso/caudal en el porcentaje de oxígeno a introducir (respecto a Serie 2)</i>			
5.1	550	0	90	-
5.2	550	1	90	-
5.3	550	2	90	-
5.4	550	3	90	-
5.5	550	4	90	-
5.6	550	5	90	-
6	<i>Influencia de la fuerza impulsora en la retirada de hidrógeno a través de la membrana permeoselectiva</i>			
6.1	550	4	90	0,2
6.2	550	4	90	1,2
7	<i>Influencia de la relación peso/caudal en la retirada de hidrógeno a través de la membrana permeoselectiva</i>			
7.1	550	4	150	0,2
7.2	550	4	150	1,2
8	<i>Influencia del porcentaje de oxígeno en la estabilización del sistema combinado con membrana</i>			
8.1	550	4	120	0,2
8.2	550	5	120	0,2
8.3	550	6	120	0,2

Al hacer uso del reactor multifuncional ha resultado especialmente crítica la integración de la membrana de fibra hueca, junto con la carcasa porosa protectora, en el reactor debido a la dificultad para realizar un sellado estanco entre la carcasa y la membrana, impermeable al paso de gas. En unas ocasiones debido a la fragilidad de la membrana sometida a pequeños esfuerzos mecánicos y en otras a la ineficacia de los materiales utilizados para realizar el sellado. Las incidencias se detallan en el “*Anexo B: Síntesis, caracterización y propiedades de la membrana de fibra hueca*”. Finalmente se ha optado por un sellado combinado: teflón enrollado sobre la membrana y resina epoxi de sellado (Araldit) para adherir y sellar los espacios entre las capas de teflón.

Al cierre de la fase experimental, se han tomado sendas muestras de catalizador calcinado sin estabilizar, catalizador envejecido (sometido a muchos ciclos de reacción) y catalizador coquizado, a fin de comparar su aspecto final. El resultado se muestra en la Figura III.3.



Figura III. 3 De arriba abajo, catalizador Pt-Sn/MgAl₂O₄ coquizado, catalizador envejecido y catalizador fresco.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se va a proceder a analizar los resultados obtenidos en la fase experimental del Proyecto. En primer lugar se detallarán las propiedades fluidodinámicas del sólido de trabajo: Pt-Sn/MgAl₂O₄, determinadas a partir de los ensayos de fluidización. Posteriormente, se analizarán los ciclos de estabilización llevados a cabo con el catalizador. A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de propano en lecho de una sola zona y el efecto de la desactivación del catalizador en función de la temperatura de trabajo. Después, se implementará el Reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) y se analizará la estabilidad del sistema en función de las variables de operación: porcentaje de oxidante en la zona de regeneración, temperatura del lecho y relación $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}}$. Por último, se detallarán los resultados obtenidos al incorporar al sistema mencionado, RLFDZ, una membrana permeoselectiva al hidrógeno para desplazar el equilibrio de reacción.

IV.1) Ensayos de fluidización:

Los resultados de los dos ensayos fluidodinámicos realizados se detallan en los gráficos adjuntos (Figuras IV.1 y IV.2). A la vista de los gráficos, la u_{mf} en cada caso es: $u_{\text{mf},1} = 0,72 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$ y $u_{\text{mf},2} = 0,50 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$. La manera de determinarlas queda descrita en el Capítulo III.3. La discrepancia encontrada entre ambos valores obedece a la distinta distribución de tamaños de partícula utilizada en cada uno de los ensayos. Según la ecuación de Ergun: $\Delta P_{\text{lecho}} \propto \overline{d_p^3}$, es decir, la pérdida de carga en el lecho es fuertemente dependiente del tamaño de partícula medio del sólido. Cuanto menor es el d_p promedio del sólido a fluidizar, menor es su u_{mf} correspondiente. Además, se ha constatado un fenómeno de histéresis al medir la ΔP_{lecho} (mm H₂O) en función del Q_{Argon} alimentado partiendo, respectivamente, de lecho empaquetado y aflojado. Al respecto, cabe decir que las medidas válidas de pérdida de carga para determinar la u_{mf} son las tomadas partiendo de lecho aflojado, que son las mostradas en las Figuras IV.1 y IV.2. Operando de este modo, se eliminan los efectos de cohesión interparticular que se dan en lechos empaquetados, y que falsean el ensayo generando mayores pérdidas de carga.

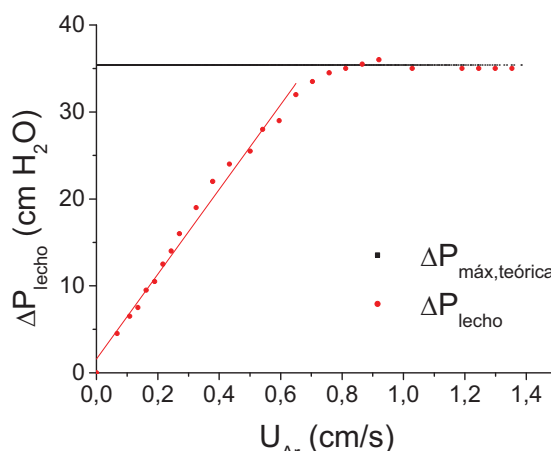


Figura IV. 1 Determinación de la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}). Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄; $W_{\text{cat}}=20,3\text{g}$; $d_p:160\text{-}250\mu\text{m}$; $T=500^\circ\text{C}$; Gas de fluidización: Argon

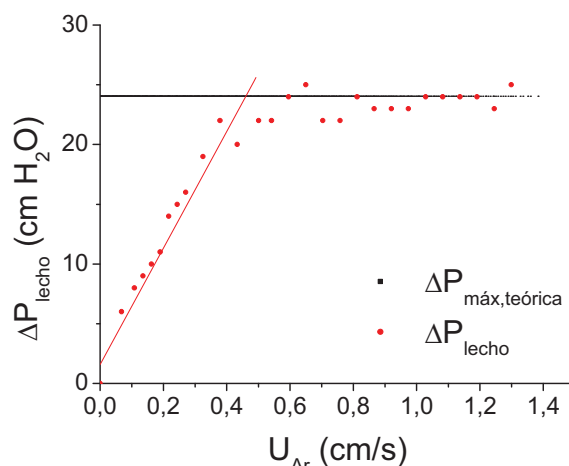
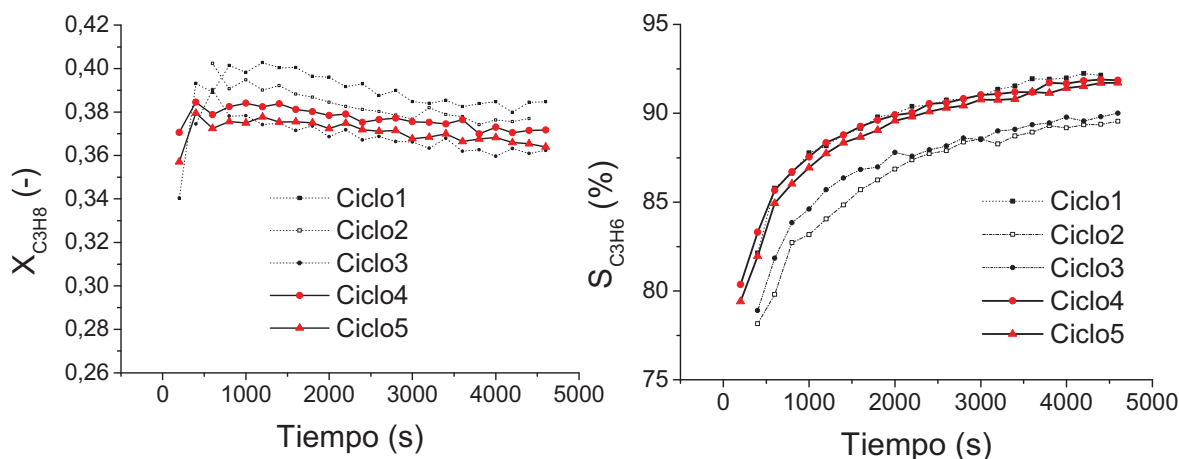


Figura IV. 2 Determinación de la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}). Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄; $W_{\text{cat}}=14,8\text{g}$; $d_p:100-250\mu\text{m}$; $T=550^\circ\text{C}$; Gas de fluidización: Argon

IV.2) Estabilización del catalizador:

Los catalizadores deben someterse a condiciones exigentes de reacción en ciclos repetitivos a fin de estabilizar sus propiedades catalíticas, de modo que se asegure la reproducibilidad de los procesos llevados a cabo.

En concreto, para la espinela Pt-Sn/MgAl₂O₄ se ha comprobado que, tras 5-6 ciclos de reducción-reacción-regeneración en idénticas condiciones, se alcanzan valores de respuesta que difieren en menos de un 1% (Criterio de estabilidad). A continuación, se muestran los resultados de estabilización del tercer "Batch" de catalizador sintetizado (Figura IV.3 - Figura IV.5). El resto de resultados, correspondientes a otras fracciones de sólido estabilizado, pueden ser consultados en el "Anexo F: Síntesis del catalizador (Pt-Sn/MgAl₂O₄) y propiedades catalíticas".



Figuras IV. 3 y IV. 4 Conversión de C₃H₈ y selectividad a C₃H₆ en 6 ciclos consecutivos de estabilización.

Pt-Sn /MgAl₂O₄ (d_p : 100-160 μm); $W_{\text{cat}} = 17,6\text{g}$, $u_r=1.85$, $W_{\text{cat}}/F_{\text{C}_3\text{H}_{8,0}}=139 \text{ s}\cdot\text{kg/mol}$

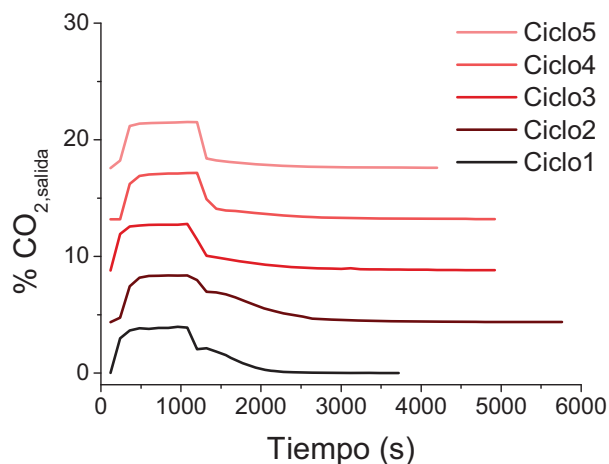


Figura IV. 5 Análisis de la formación de coque en reacción por medida de CO_2 a la salida del reactor en los 5 ciclos de regeneración de la estabilización del tercer *batch* (Pt-Sn / MgAl_2O_4 ; d_p : 100-160 μm ; W_{cat} = 17,6g).

A la vista de los resultados, se puede afirmar que el catalizador ha quedado debidamente estabilizado tras cinco ciclos de reducción-reacción-regeneración. Además, se observa como en cada ciclo la conversión de propano disminuye con el avance de la reacción debido a la desactivación producida por la formación de coque sobre la superficie del catalizador. A su vez, la selectividad a propileno en cada ciclo aumenta con el tiempo debido a que la deshidrogenación está más favorecida que el craqueo a bajas conversiones. Así, para los gráficos mostrados, la conversión de propano tras 1h 20min de reacción es $X_{\text{C}_3\text{H}_8} \approx 36,5\%$, y la selectividad a propileno alcanzada en ese instante es $S_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8} \approx 94\%$. Por otro lado, la cantidad de coque depositada sobre la superficie del catalizador puede ser determinada en función del CO_2 formado en la combustión con oxígeno (fase de regeneración). Si la combustión es completa (con exceso de oxígeno), los moles de CO_2 formados son equivalentes a los moles de coque quemados. Por tanto, en la Figura IV.5, del área bajo cada curva se deduce la cantidad de coque depositado en cada ciclo tras 1 hora y 20 minutos de reacción. La Tabla IV.1 muestra los resultados obtenidos. En la fórmula molecular del coque (CH_x), según la Ecuación II.4, se ha supuesto $x=0,8$.

Tabla IV. 1 Coque formado en reacción vs. ciclo de estabilización

	Coque producido (g)	mg Coque / g Catalizador
Ciclo 1	0,14	7,34
Ciclo 2	0,17	9,04
Ciclo 3	0,14	7,71
Ciclo 4	0,13	7,03
Ciclo 5	0,12	6,64

IV.3) *Reacción en reactor de lecho fluidizado convencional (una sola zona):*

La influencia de la temperatura, en cuanto a conversión de propano y selectividad a propileno, se muestra en las Figuras IV.6 – IV.7. Entre cada experimento ha tenido lugar la regeneración completa del catalizador y la activación por reducción con H_2 . El orden de realización de los experimentos es el mostrado en la leyenda.

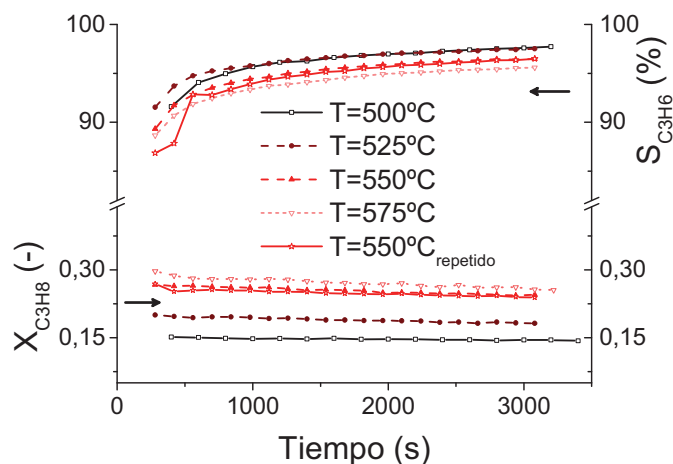


Figura IV. 6 Conversión y selectividad a propileno para la deshidrogenación de propano en RLF a distintas temperaturas $T = [500^{\circ}\text{C} - 575^{\circ}\text{C}]$.

$W_{\text{cat}}=43,9\text{g}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar} = 1/1$, $Q_{v,T} = 340 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$, $u_r = 1,2$, $W_{\text{cat}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8,0} = 347 \text{ s}\cdot\text{kg}/\text{mol}$

Los resultados obtenidos están en concordancia con lo esperado teóricamente. A mayores temperaturas se producen mayores conversiones, pero la desactivación del catalizador por formación de coque es más rápida. Así, mientras que a 500°C se convierte un 15% del propano sin apenas desactivación; a 575°C la tasa de reacción, que comienza siendo de un 30%, cae hasta 5 puntos en el periodo de análisis (una hora) por formación de coque. Además, la reproducibilidad de los experimentos queda demostrada al repetir al final del estudio la reacción a la temperatura de 550°C , obteniendo valores similares a los reflejados en el primer caso. Por otro lado, analizando la selectividad se observa que cuanto mayor es la temperatura de operación, menor es la selectividad a propileno puesto que se favorecen reacciones secundarias como el craqueo. De estas dos tendencias contrapuestas se extrae la necesidad de un compromiso en función del rendimiento a propileno (Figura IV.7). Esto es, se busca una temperatura de trabajo a la cuál la selectividad al producto deseado sea alta sin descuidar la conversión de propano, que debe mantenerse moderadamente alta y, a su vez, una temperatura a la que el catalizador no disminuya apenas su actividad con el tiempo por formación de coque y craqueados.

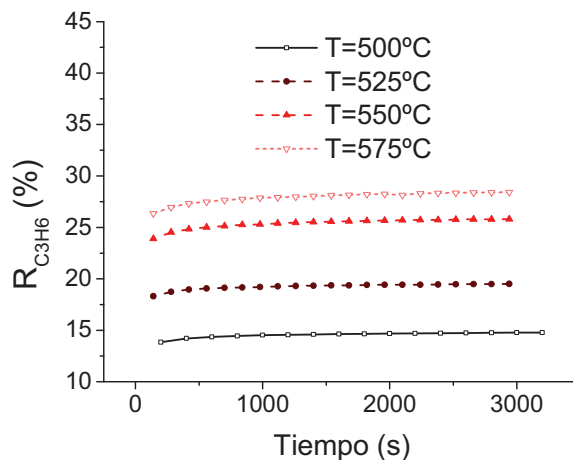


Figura IV. 7 Rendimiento a propileno para la deshidrogenación de propano en RLF a distintas temperaturas $T = [500^{\circ}\text{C} - 575^{\circ}\text{C}]$. Mismas condiciones que en la Figura IV.6.

El rendimiento a propileno es, en este caso, tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de operación. Sin embargo, la caída de la conversión es más acentuada a temperaturas altas por lo que, a ellas, es de esperar una caída paulatina del rendimiento con el tiempo. Además, a la hora de operar con el reactor multifuncional, temperaturas superiores a 550°C pueden alterar el comportamiento de la membrana de fibra hueca. Con estos condicionantes, se ha convenido tomar como óptima la temperatura de referencia, $T_{\text{ópt}} = 550^{\circ}\text{C}$.

IV.4) *Deshidrogenación en Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ):*

En el RLFDZ se alimenta el propano en una zona intermedia del lecho produciéndose en la parte superior del reactor la reacción de deshidrogenación que conlleva, a su vez, la desactivación del catalizador por formación de coque. En la parte inferior del lecho se regenera el catalizador en continuo mediante la introducción de oxígeno (*Ver Anexo A: Reactores de Lecho fluidizado*). Por tanto, el porcentaje de oxígeno en la corriente de entrada para regenerar el catalizador coquizado es una variable clave.

Como se ha observado (Figura IV.6), para $T = 550^{\circ}\text{C}$, la desactivación del sólido a lo largo de una hora de reacción ha sido escasa por lo que, en principio, con pequeños %O₂ debería bastar para estabilizar la señal de salida del reactor. En la búsqueda de valores estacionarios de conversión y selectividad, se han realizado experimentos en los que se sucedían periodos de tiempo (“escalones”) para los que se alimentaban diferentes porcentajes de oxígeno, a fin de comprobar la evolución del sistema en cada uno de los casos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.8.

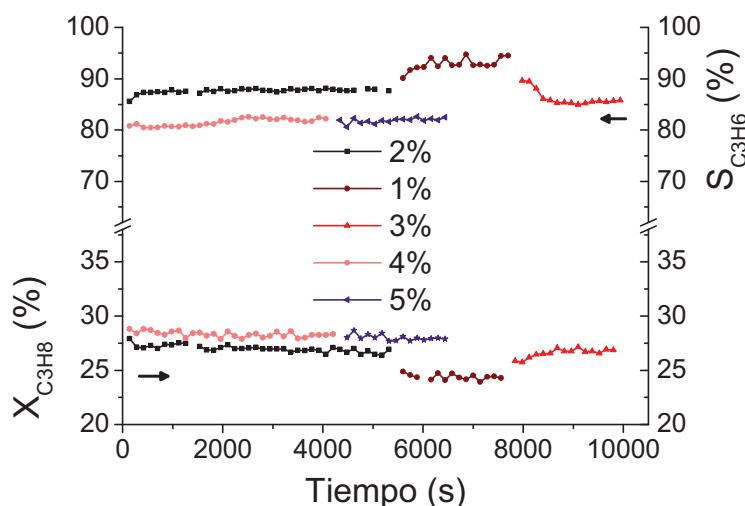


Figura IV. 8 Conversión y Selectividad para la Deshidrogenación de propano en RLFDZ a $T=550^{\circ}\text{C}$ variando los porcentajes de oxígeno alimentados para la regeneración en continuo (%O₂: 1%-5%).

$W_{\text{cat}}=55,1\text{g}$, $\text{C}_3\text{H}_8=50\%$, $\text{Ar}=[45\%-49\%]$, $\text{O}_2=[1\%-5\%]$; $Q_{v,T} = 680\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$, $u_{r,\text{reg}} = 2,8$, $u_{r,\text{reac}} = 2,3$, $W_{\text{cat, reac}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{o}} = 137 \text{ s}\cdot\text{kg}/\text{mol}$; $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}} = 1,7$.

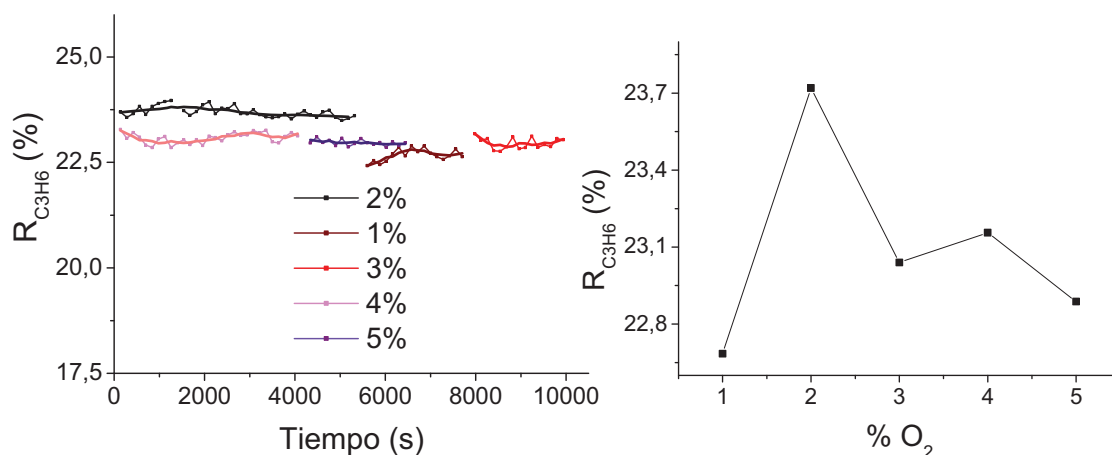
En una primera tanda de experimentos, se han ensayado los escalones 2%O₂ – 1%O₂ – 3%O₂ y, posteriormente, se han analizado consecutivamente 4%O₂ – 5%O₂. A la vista de los resultados, cabe destacar que una vez estabilizada la señal (1h30min) con el 2%O₂, y realizar el cambio al 1%, se observa una caída brusca en la conversión y un

aumento notable en la selectividad. Al inducir un nuevo escalón (al 3%), la señal evoluciona de nuevo hacia conversiones más altas y menores selectividades alcanzando un nuevo estado estacionario.

En la segunda tanda, en cambio, al establecerse un escalón menor (en términos relativos), los datos de conversión y selectividad apenas difieren. Esto es, un aumento del porcentaje de oxígeno a partir del 4% no infiere mejoras al sistema sino al contrario, le induce una leve pérdida de actividad, ya que una atmósfera muy oxidante puede aumentar el grado de oxidación del catalizador, el cuál es activo en estado reducido.

Es preciso recalcar que, además de por defecto de oxidante (coquización creciente), la caída de rendimiento puede tener lugar por exceso de oxígeno, ya que una vez regenerado el catalizador, el oxígeno sobrante reaccionaría con propano reactivo disminuyendo la selectividad al producto deseado.

El rendimiento a propileno en función del porcentaje de oxígeno introducido, se muestra en las Figuras IV.9 – IV.10. La figura IV. 9 muestra la evolución transitoria del rendimiento a propileno y la IV. 10 muestra la señal de rendimiento, en estacionario (valor final constante de la evolución transitoria), en función del porcentaje de oxígeno introducido. Se encuentra un máximo en el 2%O₂. Es decir, con muy bajos porcentajes de oxígeno se consigue eliminar el coque formado en reacción por el catalizador Pt-Sn/MgAl₂O₄, consiguiendo de este modo estabilizar el rendimiento a propileno. Los balances de carbono confirman este hecho, ya que cierran en torno al 99,5% a lo largo de toda la serie experimental.



Figuras IV. 9 y IV. 10 Rendimiento a propileno para la deshidrogenación de propano en RLFZDZ a T=550°C variando los porcentajes de oxígeno alimentados para la regeneración en continuo (%O₂: 1%-5%). Mismas condiciones que en Figura IV.8.

Con el objetivo de dar validez a todas las tendencias observadas, se realizó un estudio similar a una temperatura de reacción inferior (525°C). Según lo determinado anteriormente, el catalizador presentará una menor actividad y se desactivará más lentamente, es decir, el rendimiento global del proceso será menor pero el porcentaje de oxígeno utilizado para regenerar en continuo será igual o menor, nunca mayor. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura IV.11.

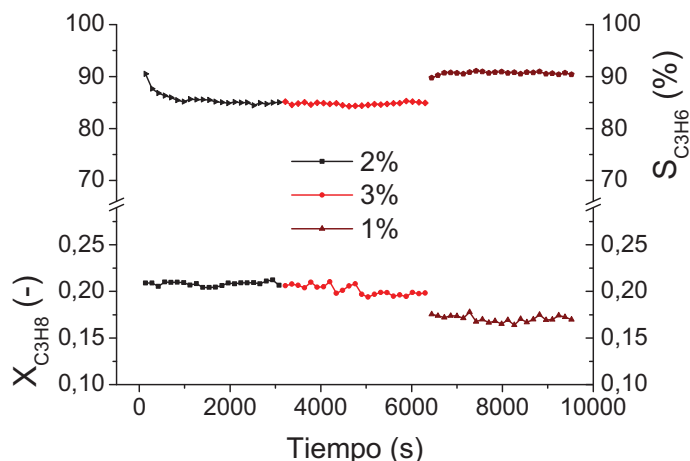
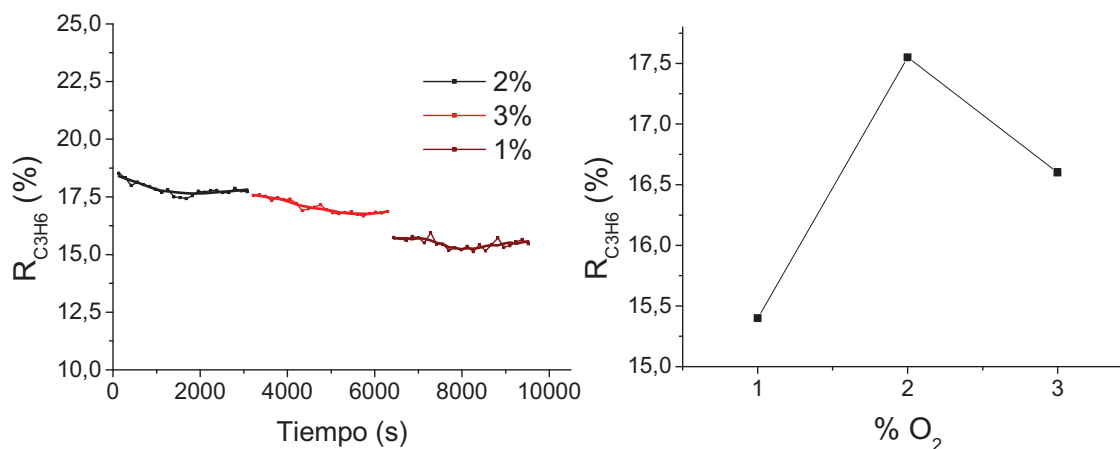


Figura IV. 11 Conversión y Selectividad para la Deshidrogenación de propano en RLFZD a $T=525^{\circ}\text{C}$, variando los porcentajes de oxígeno alimentados para la regeneración en continuo ($\%O_2$: 1%-3%). Resto de condiciones: las mismas que en la Figura IV.8.

En efecto, se comprueba que el “escalón” al $3\%O_2$ no mejora las prestaciones del “escalón” al 2% y, además, las conversiones en estacionario son del orden del 20% en los casos más favorables mientras que antes, al operar a 550°C , se obtenían conversiones cercanas al 28% . A continuación, se muestra la evolución del rendimiento a propileno (Figuras IV.12 – IV.13) en estos tres “escalones”:



Figuras IV. 12 y IV. 13 Rendimiento para la Deshidrogenación de propano en RLFZD a $T=550^{\circ}\text{C}$, variando los porcentajes de oxígeno alimentados para la regeneración en continuo ($\%O_2$: 1%-3%). Mismas condiciones que en la Figura IV.8.

Con este gráfico se confirma, primero, que el $2\%O_2$ sigue constituyendo el óptimo en cuanto a rendimiento a propileno y, segundo, que a $T_1 = 550^{\circ}\text{C}$ el sistema obtiene mucho mejores resultados que a $T_2 = 525^{\circ}\text{C}$, como se había visto en el RLF convencional.

A continuación, se ha realizado el mismo estudio a una temperatura superior a la óptima (575°C). El objetivo, en este caso, es comprobar si los bajos porcentajes de oxígeno utilizados anteriormente alcanzan para estabilizar la conversión. Asimismo, se ha disminuido la relación $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}}$ para “facilitar” la regeneración. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.14.

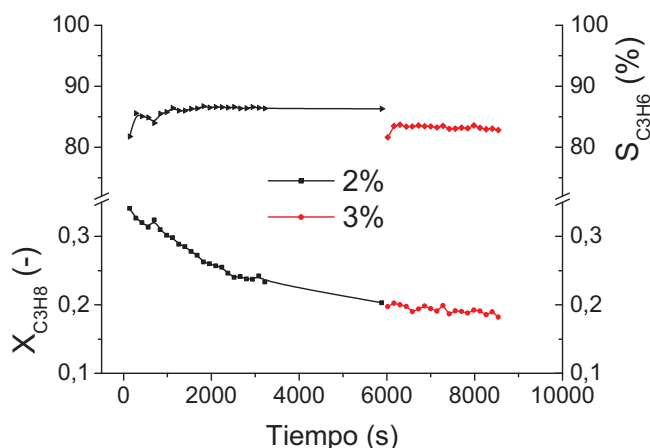


Figura IV. 14 Conversión y selectividad para la Deshidrogenación de propano en RLFDZ a $T=575^{\circ}\text{C}$ variando los porcentajes de oxígeno alimentados para la regeneración en continuo ($\%O_2$: 2%-3%). $W_{\text{cat}} = 42,6\text{g}$, $W_{\text{cat, reac}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{o}} = 88 \text{ s}\cdot\text{kg}/\text{mol}$; $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}} = 1,1$. El resto de condiciones: las mismas que en la Figura IV.8.

Como se observa en la figura IV.14, el análisis de la reacción para bajos $\%O_2$ y altas T^{as} revela que no se consigue alcanzar el estado estacionario, pues existe desactivación continua del catalizador con el tiempo (2% O_2 - 3% O_2), pasadas tres horas del comienzo de la reacción. Otro aspecto a reseñar es que la conversión alcanzada, en este último experimento, es menor que a 550°C . Aunque en este caso, además de la mayor desactivación por coque al aumentar la temperatura, la cantidad de catalizador en la zona de reacción es inferior.

Por este motivo, se realiza un experimento a 550°C con este nuevo W_{cat} (y, por tanto, la nueva relación $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}}$) variando los $\%O_2$ entre 0% y 5% para comprobar la estabilidad del sistema (Figuras IV.15-IV.16).

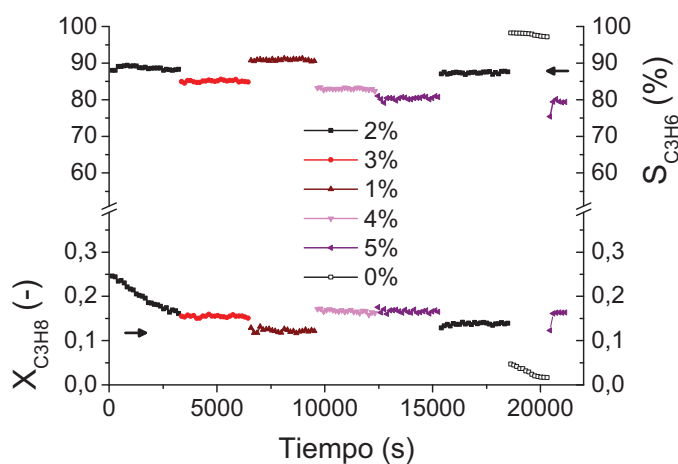


Figura IV.15 Conversión y selectividad para la deshidrogenación de propano en RLFDZ a $T=550^{\circ}\text{C}$, variando los porcentajes de oxígeno alimentados para la regeneración en continuo ($\%O_2$: 0%-5%). Mismas condiciones que en la Figura IV.14.

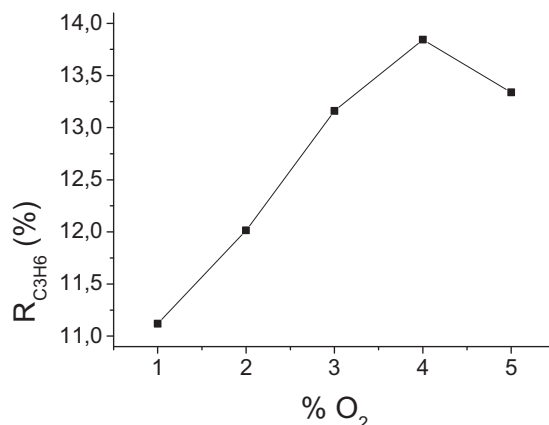


Figura IV. 16 Rendimiento en estado estacionario para la deshidrogenación de propano en RLFZD a T=550°C. Mismas condiciones que en la Figura IV.14

En las Figuras IV.15 y IV.16 se ponen de manifiesto varios aspectos. En primer lugar, se aprecia un óptimo en 4%O₂. Esta tendencia es, en principio, contradictoria con lo esperado puesto que se había reducido la ratio $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}}$, a fin de reducir el porcentaje de oxidante en regeneración. Sin embargo, analizando de nuevo las Figuras IV.9 y IV.10, los experimentos llevados a cabo al 1% y al 2% en oxígeno (realizados en primer lugar y no repetidos posteriormente) producen rendimientos a propileno anormalmente altos respecto a la tendencia general (Figura IV.17) y, en cualquier caso, con variaciones de rendimiento menos notorias entre los distintos porcentajes de oxígeno respecto a las obtenidas en la Figura IV.16, donde se produce claramente un máximo en torno al 4%O₂.

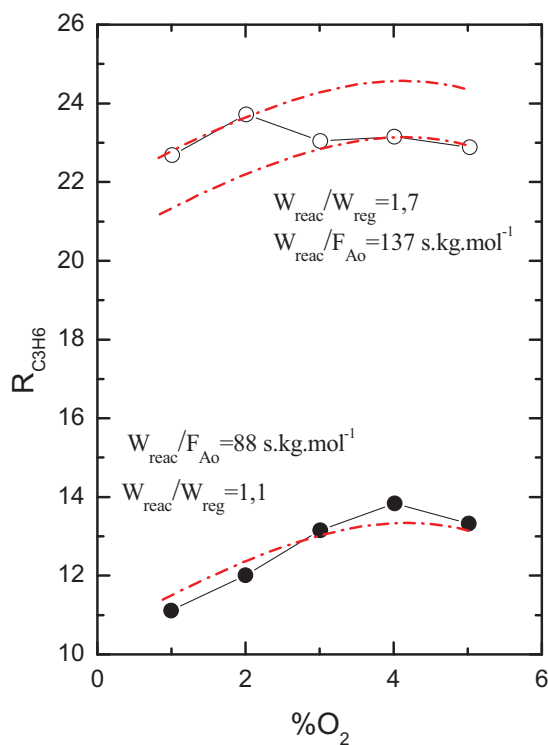


Figura IV. 17 Comparación entre los rendimientos a propileno obtenidos para diferentes porcentajes de oxígeno, trabajando con fracciones de lecho en reacción/regeneración de 1,7 y 1,1, respectivamente.

En segundo lugar, ha sido posible alcanzar estados estacionarios con cualquier porcentaje de oxígeno distinto de cero (para 0%O₂ la conversión tiende a cero, el catalizador tiende a la desactivación total). Lo cuál redunda en la idea de que, a esta temperatura, son necesarias pequeñas proporciones de oxidante para regenerar el catalizador en continuo (no así a 575°C). Las conversiones finales son más bajas por la menor relación $W_{\text{cat, reac}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ que conlleva un menor tiempo espacial y un menor contacto sólido-gas. Por último, sigue poniéndose de manifiesto la reproducibilidad del proceso puesto que, sometido a dos escalones no consecutivos al 5%O₂, el sistema alcanza el mismo nivel de respuesta.

IV.5) *Reacción en RLFZ con membrana permeoselectiva a H₂:*

Con la membrana de fibra hueca de Pd, pretende retirarse parte del hidrógeno formado en la reacción por permeación selectiva de éste, desplazando así el equilibrio hacia la formación de productos, esto es, hacia el incremento en la producción de propileno. (Ver Anexo B: *Síntesis, caracterización y propiedades de la membrana de fibra hueca*). En un primer experimento (Figuras IV.17 - IV.18), se ha puesto de manifiesto que el sellado (realizado con teflón) entre la membrana de fibra hueca y la carcasa porosa protectora ha fallado, produciéndose fugas apreciables que han invalidado las medidas.

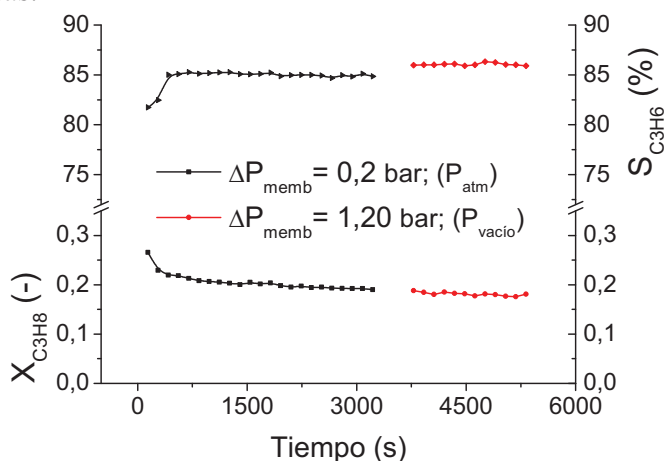


Figura IV. 17 Conversión y selectividad para la deshidrogenación de propano en RLFZ con membrana permeoselectiva a H₂. T = 550°C, %O₂ = 4%, Fuerza impulsora: $\Delta P_{\text{membrana}} = 0,2\text{bar}$ y $1,2\text{bar}$. Resto de condiciones igual a Figura IV.14

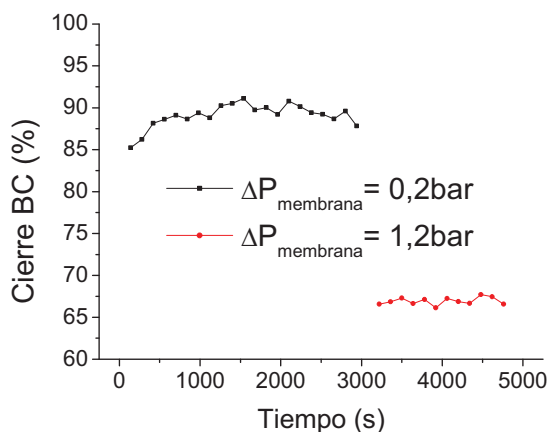


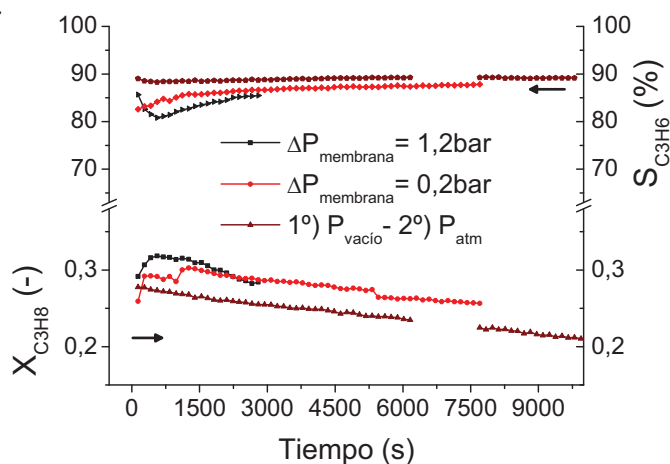
Figura IV. 18 Porcentaje de cierre de balance de carbono en la deshidrogenación de propano. T = 550°C, %O₂ = 4%, Fuerza impulsora: $\Delta P_{\text{membrana}} = 0,2\text{bar}$ y $1,2\text{bar}$. Resto de condiciones igual a Figura IV.14

Según este gráfico correspondiente a la reacción con membrana de Pd, cuando la fuerza impulsora es la debida a la sobrepresión de la línea de reacción, el balance de carbono (BC) cierra al 90%; mientras que cuando la fuerza impulsora es la debida a la sobrepresión más el vacío realizado por una bomba, el BC cierra al 60%, indicando en ambos casos que más allá del posible caudal de hidrógeno que pueda retirarse por la membrana, parte del caudal de productos con su correspondiente contenido en sustancias con carbono no está llegando al burbujímetro por la conducción de salida del reactor. Si, además, no se aprecia cambio aparente en los datos de conversión y selectividad en función del vacío realizado en la membrana, los datos son concluyentes: el caudal de salida del reactor tiene una deriva en forma de fuga a través del sellado carcasa-membrana, tanto mayor cuanto mayor es la fuerza impulsora; lo que imposibilita el cierre de balances de carbono.

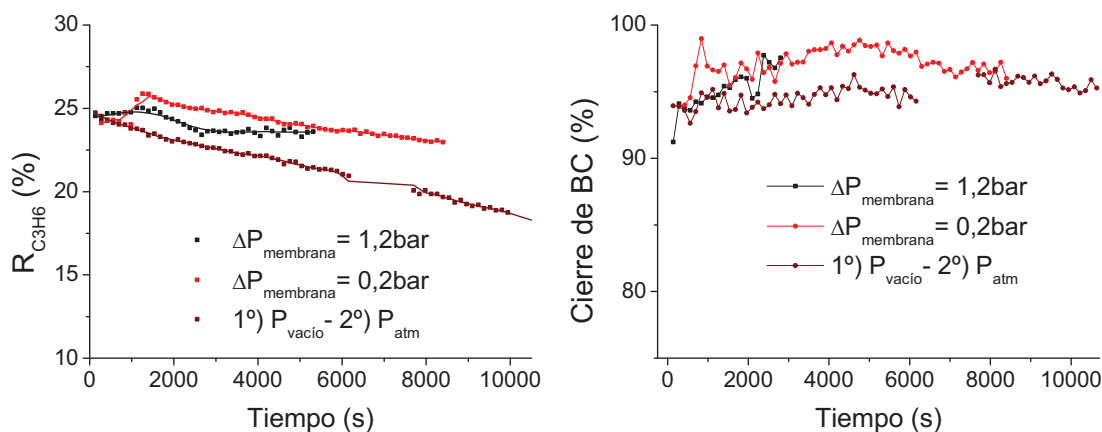
Una vez sellado el cuerpo membrana-carcasa de manera correcta (Teflón enrollado + adhesivo epoxi (Araldit) para fijación y sello), se han repetido los experimentos con la siguiente consideración:

- El objetivo es lograr sobrepasar la conversión de equilibrio (46% a 550°C) mediante la retirada de hidrógeno. Por el momento, las conversiones se encuentran lejos de las del equilibrio termodinámico y únicamente pueden ser mejoradas por un aumento en la cantidad de catalizador. Por ello, se añadió al lecho de catalizador envejecido, una fracción de sólido fresco, estabilizado, con $d_p = [100-160 \mu\text{m}]$.

Con el nuevo W_{cat} se han obtenido los resultados que se muestran en las Figuras IV.19 - IV.21. Tanto cuando se han realizado por separado los experimentos con vacío en la membrana y sin él como cuando se han realizado consecutivamente, los resultados que arroja el análisis de conversión y selectividad indican que no ha habido efecto alguno en el desplazamiento del equilibrio, ni siquiera en la mejora del rendimiento a propileno (Figura IV.20). El Balance de Carbono cierra al ~96% (lo que implica que no hay fugas apreciables). Únicamente se detecta un desfase en torno a 5-10 mL_{STP}/min en los caudales de salida trabajando a vacío respecto a los realizados a $P_{\text{atm.}}$, que corresponderían al caudal de hidrógeno permeado a través de la membrana (muy inferior al nominal).



Figuras IV. 19 Conversión y Selectividad para la deshidrogenación de propano en RLFZ con membrana permeoselectiva a H_2 . $W_{\text{cat}} = 57,7\text{g}$, $W_{\text{cat, reac}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{o}} = 148 \text{ s}\cdot\text{kg}/\text{mol}$; $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}} = 1,83$. El resto de condiciones se mantienen constantes respecto a la Figura IV.18.



Figuras IV. 20 y IV. 21 Rendimiento a propileno y porcentaje de cierre de BC para la deshidrogenación de propano en RLFZD con membrana permeoselectiva a H_2 . Mismas condiciones que las Figura IV.19.

En cuanto al decaimiento paulatino de la actividad, la explicación reside en que el porcentaje óptimo de oxidante obtenido anteriormente para la estabilización del sistema, ha sido hallado con otras condiciones por lo que, es más que probable que a mayor cantidad de catalizador en el lecho, sea necesario un mayor % O_2 . Una vez comprobado el nulo efecto de las membranas, es ya únicamente necesario comprobar si el catalizador, en su actual estado, puede estabilizar su actividad con un mayor porcentaje de oxidante (Figuras IV.22 – IV.23).

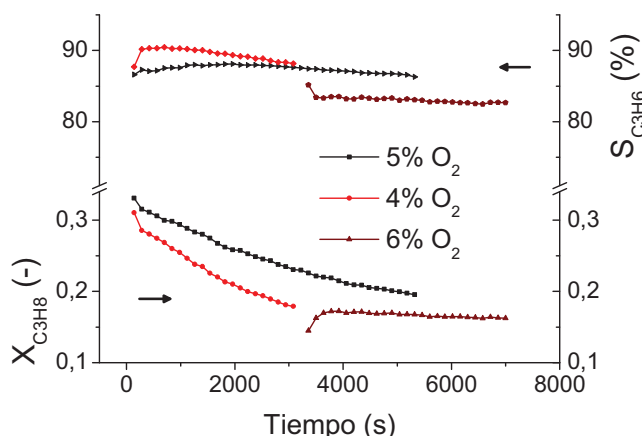


Figura IV. 22 Conversión y selectividad a propileno para la deshidrogenación de propano en RLFZD con membrana permeoselectiva a H_2 . $T_r = 550^{\circ}C$, Fuerza impulsora: $\Delta P_{membrana} = 0,2bar$, $W_{cat} = 50,0g$, $C_3H_8 = 50\%$, $Q_{v,T} = 680mL_{STP}/min$, $u_{r,reg} = 2,8$, $u_{r,react} = 2,3$, $W_{cat,react}/F_{C_3H_8,o} = 117 s \cdot kg/mol$; $W_{cat,react}/W_{cat,reg} = 1,45$.

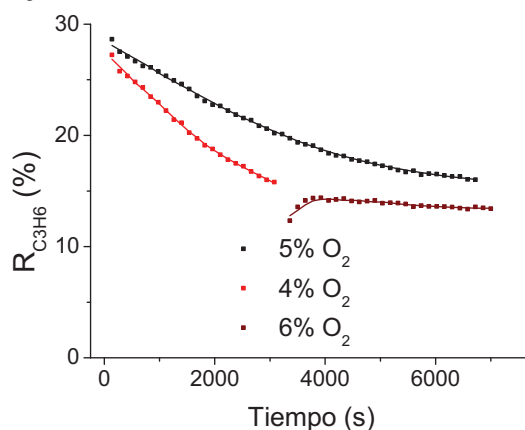


Figura IV. 23 Rendimiento a propileno para la deshidrogenación de propano en RLFZD con membrana permeoselectiva a H_2 . Mismas condiciones que en la Figura IV. 22.

Efectivamente, a pesar de un decaimiento inicial brusco en la actividad tanto para un 4%O₂ como para un 5%, al realizar un “escalón” al 6%O₂, el rendimiento de la reacción se mantiene constante sin decaer durante más de una hora.

IV.6) Comparación con resultados obtenidos con otros sistemas de reacción:

Para concluir la Memoria y a título de resumen, se presentan en la Figura IV.24 los mejores resultados obtenidos con el sistema experimental estudiado a lo largo del presente Proyecto Fin de Carrera, en comparación con los correspondientes a la *Deshidrogenación catalítica de Propano* llevada a cabo en otros sistemas de reacción. Cabe reseñar que, ni los catalizadores utilizados, ni las condiciones de reacción son semejantes en los distintos sistemas de reacción. Por eso, la comparación directa de los resultados podría llevar a equívocos. Sin embargo, se ha pretendido estandarizar los resultados mostrados normalizando la conversión de propano, en función de la conversión de equilibrio a la temperatura de trabajo de cada uno de los experimentos.

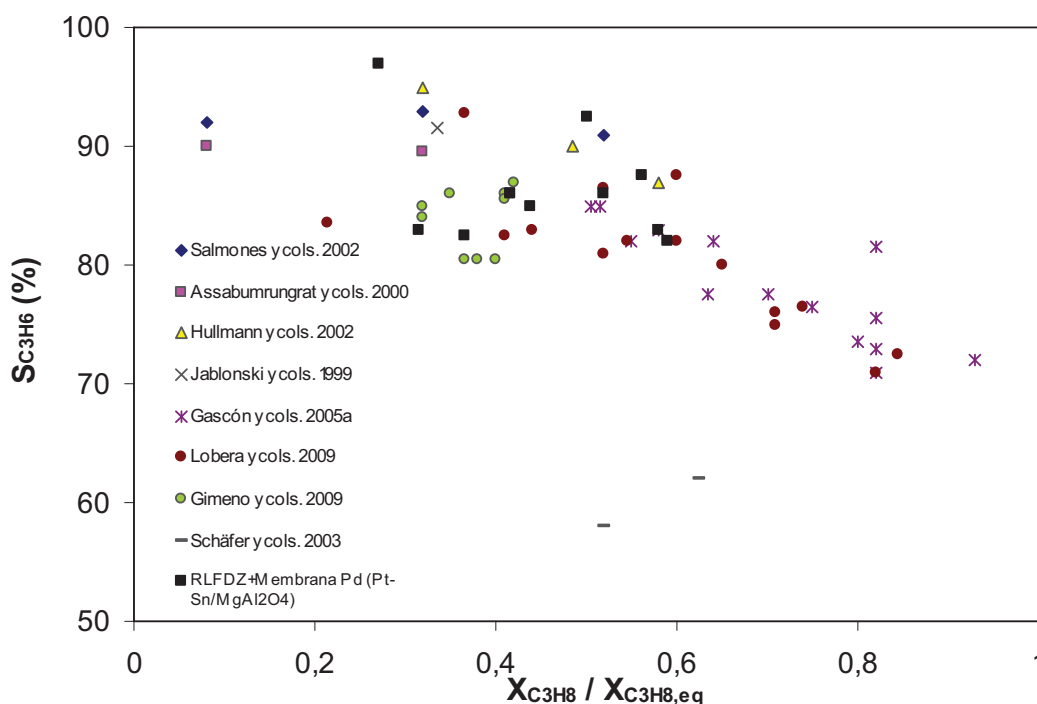


Figura IV. 24 Comparación entre los mejores resultados obtenidos en los diferentes sistemas de reacción en los que se ha llevado a cabo la *Deshidrogenación catalítica de Propano* (autores encontrados en la literatura). Diversas condiciones de operación.

A continuación se especifican los medios de reacción correspondientes a los trabajos en *Deshidrogenación catalítica de Propano* encontrados en la bibliografía:

→ *Salmones y cols. 2002* [22], trabajaron con el mismo catalizador usado en el presente Proyecto (Pt-Sn/MgAl₂O₄), en un reactor de lecho fijo con co-alimentación de hidrógeno.

→ *Assabumrungrat y cols. 2000* [16], utilizaron distintos tipos de catalizador de Pt/Al₂O₃ modificado (con Sn y K) en un micro-reactor alimentando una mezcla al 3% de propano en N₂.

→ *Hullmann y cols. 2002* [26], presentaron los resultados obtenidos al trabajar con Pt/Si₃N₄ en reactor de lecho fijo tubular, co-alimentando propano e hidrógeno.

→ *Jablonski y cols. 1999* [27], experimentaron con PtGa/Al₂O₃ en reactor de lecho fijo con alimentación de propano muy diluida (en sistema de pulsos discontinuos).

→ *Schäfer y cols. 2003* [28], llevaron a cabo su estudio con Pt-Sn/Al₂O₃ en dos tipos de reactores: de membrana y de lecho fijo convencional, con relaciones C₃H₈:N₂ = 3:2 y 1:1, respectivamente.

→ *Gascón y cols. 2005* [18], presentaron sus resultados en base a un catalizador de Cr₂O₃/Al₂O₃ probado en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ).

→ *Lobera y cols. 2009* [20], utilizaron Pt-Sn-K/γ-Al₂O₃ en un RLFDZ de sección constante.

→ Por último, *Gimeno y cols. 2009* [1], se valió igualmente del catalizador Pt-Sn-K/γ-Al₂O₃, utilizado en dos tipos de reactores: RLFDZ con cambio de sección y RLFDZ + Membrana de fibra hueca de Pd (permeoselectiva a H₂), análogo al utilizado en el presente Proyecto.

Como se extrae del gráfico anterior, los resultados obtenidos con el sistema de reacción implementado (Pt-Sn/MgAl₂O₄, RLFDZ + Membrana de Pd), son moderadamente positivos, pues están a la altura de los mejores resultados publicados en la literatura para la reacción considerada. Los Rendimientos a Propileno obtenidos en este Proyecto (Selectividad x Conversión), superan a los obtenidos en reactor de lecho fijo (Jablonski [27], Schäfer [28], Salmones [22], Assabumrungrat [16] o Hullmann [26]). Además, mejoran los resultados obtenidos por Gimeno [1] en el mismo reactor, con un catalizador soportado en alúmina y, finalmente, son equiparables a los obtenidos por Lobera [20] y Gascón [18], quienes trabajaron en sendos RLFDZ con distintos catalizadores.

Cabe destacar que en todos los trabajos llevados a cabo en reactor de lecho fijo, el catalizador se desactivó debido a la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, incluso en condiciones en las que el propano se alimentaba muy diluido por lo que, para aplicar estos procesos a nivel industrial, sería necesaria otra etapa para regenerar el catalizador desactivado. Sin embargo, un RLFDZ permite trabajar de modo compacto (regeneración in situ) y obtiene mejores rendimientos al producto de interés, según las tendencias observadas. El hecho de trabajar con membranas de fibra hueca, al contrario de lo que se podía esperar, no ha supuesto una mejora sustancial en el rendimiento, pues la cantidad de hidrógeno retirada por vacío, no ha sido suficiente como para desplazar el equilibrio de reacción (hecho observado tanto por Gimeno [1] como en el presente Proyecto).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE FUTURO

V.1) Conclusiones:

Los resultados experimentales obtenidos en la realización del presente Proyecto Fin de Carrera, permiten extraer las conclusiones que se detallan a continuación:

- a) El catalizador sintetizado a partir de una espinela de aluminato de magnesio (MgAl_2O_4) e impregnado en platino y estaño al 0,3% en peso, es un catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación de propano. Sus propiedades han permitido reducir la desactivación por formación de coque debido a la baja acidez del soporte y los componentes activos han aportado estabilidad y poder catalítico. Sin embargo, es preciso trabajar con flujos de gas relativamente altos para poder fluidizar el sólido (respecto a los caudales utilizados con soportes basados en alúmina), aspecto que dificulta la operatividad de la membrana de fibra hueca en cuanto a niveles altos de conversión.
- b) La temperatura óptima para llevar a cabo la deshidrogenación de propano sin regeneración del catalizador en continuo es 550°C ya que a temperaturas más altas, la velocidad de desactivación del catalizador es mayor e incrementa el craqueo térmico, disminuyendo así la selectividad a propileno. La temperatura óptima para el reactor multifuncional también es 550°C , ya que a temperaturas más altas se produce, igualmente, un incremento de la selectividad a craqueados y además dadas las características de la membrana de fibra hueca ésta se dañaría en su estructura.
- c) El porcentaje de oxígeno óptimo para llevar a cabo la regeneración del catalizador en continuo en un RLFDZ está en torno al 4% en el intervalo de condiciones ensayadas. Además se concluye que, aunque el catalizador utilizado tiene poca tendencia a la formación de coque, el uso de un RLFDZ es ventajoso ya que asegura una actividad estrictamente constante durante el tiempo de operación.
- d) Se ha conseguido realizar un sellado entre la membrana de fibra hueca y la carcasa porosa protectora. La solución finalmente adoptada ha consistido en un sello de teflón enrollado más resina epoxi de sellado (Araldit). La solución ha permitido estabilizar el sistema de reacción multifuncional.
- e) La utilización de la membrana de fibra hueca no ha supuesto una mejora en el proceso. Según los resultados obtenidos en la fase experimental, todo apunta a que la permeación de hidrógeno a través de la membrana de paladio ha sido escasa o nula en relación a la requerida para desplazar el equilibrio de reacción.
- f) Los resultados obtenidos con el sistema experimentado, en comparación con otros resultados encontrados en la literatura para la deshidrogenación de propano, son moderadamente optimistas, ya que se encuentran entre los mejores reportados. Sin embargo, la utilización de un reactor multifuncional supone, a priori, un gran avance en la mejora del proceso; hecho no corroborado posteriormente con los resultados experimentales.

No obstante, se han cumplido los objetivos esenciales del objeto de estudio: conseguir sintetizar y estabilizar el catalizador, someterlo a reacción no regenerativa, conseguir la estabilización del proceso en un RLFZ, realizar un estudio paramétrico de variables de operación (temperatura, porcentaje de oxidante, etc.), implementar un sistema multifuncional en reactor de membrana y experimentar con el mismo.

Respecto al aporte personal del presente Proyecto Fin de Carrera, puedo decir que he adquirido numerosos conocimientos relativos al trabajo en el laboratorio. Como en la vida misma, los errores propios y los problemas que ha ocasionado el desarrollo experimental del proyecto han sido lo más enriquecedor. También lo ha sido el rodearme de personas tan llenas de conocimiento. Agradezco sus consejos.

No me gustaría concluir sin realizar mención al esfuerzo dedicado a la elaboración de este proyecto. A continuación, se presenta en la Tabla V.1 la distribución temporal y la duración aproximada de las tareas realizadas a lo largo del proyecto. Las cifras representan horas de trabajo. El listado de tareas (1-18) se detalla en la Tabla V.2.

Tabla V. 1 Distribución y duración de las tareas realizadas a lo largo del Proyecto Fin de Carrera.

#	Sep. '09	Oct. '09	Nov. '09	Dic. '09	Ene. '10	Feb. '10	Mar. '10	Abr. '10	Total
1	30	-	-	-	-	-	20	10	60
2	15	-	-	-	-	-	-	-	15
3	120	80	40	-	-	-	-	-	240
4	-	30	30	-	-	-	-	-	60
5	5	15	-	5	-	-	-	-	25
6	-	15	-	-	-	-	-	-	15
7	-	5	-	-	-	-	-	-	5
8	-	-	120	-	40	-	-	-	160
9	-	30	-	-	-	-	-	-	30
10	-	-	20	60	-	-	-	-	80
11	-	-	-	80	-	-	-	-	80
12	-	-	-	60	40	-	-	-	100
13	-	-	-	-	80	-	-	-	80
14	-	-	-	-	40	120	-	-	160
15	-	-	-	-	-	20	-	-	20
16	-	-	-	-	-	40	-	-	40
17	-	-	-	-	-	10	50	-	60
18	-	10	20	-	-	30	150	50	260
Total	170	185	230	205	200	220	220	60	1490

Tabla V. 2 Listado de tareas realizadas

Actividad
1) Lectura de artículos. Búsqueda de bibliografía
2) Acopio de materiales y montaje de la instalación
3) Síntesis del soporte
4) Síntesis del catalizador
5) Calibración de equipos: cromatógrafo, medidores
6) Experimentos preliminares con alúmina
7) Caracterización del catalizador
8) Estabilización del catalizador. Análisis de resultados
9) Diseño de experimentos
10) Reacción en una sola zona. Influencia de la temperatura
11) Reacción en RLFDZ. Influencia de la temperatura
12) Reacción en RLFDZ. Influencia del porcentaje de oxidante
13) Reacción en RLFDZ. Influencia de la relación peso/caudal
14) Montaje y puesta a punto de la membrana de Pd. Sellado.
15) Reactor Multifuncional. Influencia de la fuerza impulsora
16) Reactor Multifuncional. Influencia de la relación peso/caudal
17) Reactor Multifuncional. Influencia del porcentaje de oxidante
18) Redacción de la Memoria

V.2) Propuestas de futuro:

El diseño novedoso del reactor RLFDZ+Membrana ha mostrado ciertas deficiencias que deberían ser corregidas de cara a ser utilizado en un trabajo futuro. Entre estas mejoras destacan:

a) El reactante (propano, en este caso) se introduce por una entrada lateral a través de un anillo de distribución. Los seis orificios de los que consta el anillo tienen diámetros del orden de milímetros, muy superiores a los tamaños de partícula de los catalizadores a utilizar (micras). Por este motivo, el sólido penetra a través de los orificios obstruyendo parcialmente los canales de entrada de gas y, a su vez, queda depositado en el anillo de distribución con la consiguiente coquización progresiva, sin posibilidad de ser regenerado en continuo. La solución propuesta consiste en soldar, en los canales de distribución, trozos de placa porosa con pequeña luz de malla, idéntica a la utilizada como placa distribuidora en la entrada inferior del reactor.

b) Asimismo, al diseñar el reactor con un cambio de sección, se pretendía que los flujos de gas (inerte + oxidante) introducidos por la parte inferior del reactor fuesen lo menores posible, ya que la fluidización en secciones estrechas tiene lugar a caudales menores. Sin embargo, el anillo de distribución de reactante queda emplazado después del ensanchamiento por lo que las partículas de sólido situadas justo bajo la entrada

lateral no quedarían fluidizadas. Esto es debido a que esta fracción de sólido se sitúa en la sección ancha pero está sometida al caudal que atraviesa la sección estrecha, imposibilitando el intercambio de sólido entre las zonas de reacción y regeneración. La solución propuesta en este caso, consiste en desplazar el anillo de distribución al comienzo del ensanchamiento para que todos los puntos del lecho queden fluidizados y el intercambio de sólido sea efectivo, pudiendo introducir por la parte inferior del reactor caudales bajos, como se había planteado en su diseño.

c) Por otro lado, se ha observado que a mayor cantidad de catalizador en la zona de reacción, se producen mayores conversiones de propano. Por lo tanto, sería beneficioso aumentar la altura de lecho de catalizador a fin de obtener resultados más brillantes. La altura de lecho queda limitada por la distancia entre la placa distribuidora y la conexión de salida del reactor (si ésta distancia no es suficiente, puede producirse escape de sólido), a su vez limitada por la altura del horno calefactor. Aumentando esta distancia, se podría trabajar con más cantidad de sólido y obtener así mayor producción de propileno.

d) La multifuncionalidad del reactor (regeneración en continuo + retirada de hidrógeno mediante membranas permeoselectivas) puede llegar a suponer grandes mejoras en la deshidrogenación de alcanos siempre y cuando el diseño de reactor y membrana sea el adecuado. Las membranas densas de fibra hueca de paladio suministradas por el Imperial College de Londres presentan unos flujos de permeación inferiores a los nominales, incluso probablemente nulos en las condiciones de operación. Si bien la selectividad a H_2 es infinita respecto al resto de gases, el flujo de hidrógeno retirado es demasiado bajo respecto al producido en la reacción, por lo que se hace imposible desplazar el equilibrio. La membrana también presenta limitaciones mecánicas, pues debido al pequeño diámetro de la fibra hueca cerámica, la membrana es sumamente frágil. El coste del paladio exige secciones pequeñas de la fibra hueca, ya que el Pd debe ser impregnado en capa fina sobre la superficie externa de ésta.

e) Respecto a los trabajos futuros en este campo, se debe apostar por una optimización geométrica del reactor multifuncional aumentando en lo posible el área de permeación y aumentar la permeabilidad de la membrana. En este último apartado se debe notar que aumentar la permeabilidad suele ir en detrimento de la selectividad, por lo tanto se podría barajar la posibilidad de retirar mayores cantidades de hidrógeno (sin resentir en gran medida su selectividad) con membranas microporosas.

f) Finalmente, para realizar un escalado a planta piloto de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas convendría, en primer lugar, mejorar todavía más las conversiones de propano (a nivel industrial, Linde o UOP ya están trabajando en un 20%) para hacer económicamente viable un cambio en los procesos industriales actuales, puesto que la estabilidad del sistema ya se ha logrado. Además, en las condiciones actuales, se está trabajando muy lejos de las regiones de inflamabilidad de la mezcla propano-oxígeno-nitrógeno, por lo que la seguridad no debería ser un factor limitante. Aún así, a escala industrial serían recomendables estas medidas adicionales de seguridad. Sin embargo, el reactor multifuncional no es hoy por hoy escalable a planta piloto, pues todavía quedan muchos aspectos por optimizar, como ya se ha comentado.

A modo de síntesis, se presenta un cuadro resumen con todas las conclusiones y propuestas de futuro en la Tabla V.1.

Tabla V. 1 Síntesis de las conclusiones alcanzadas y las propuestas de futuro

CONCLUSIONES	
<i>Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄</i>	-Adecuado para la deshidrogenación de propano. -Grandes caudales para la completa fluidización.
<i>Temperatura óptima de trabajo</i>	-RLF sin regeneración: 550°C (alta actividad, baja coquización). -Reactor multifuncional: 550°C (alta actividad sin comprometer la operatividad de la membrana).
<i>Porcentaje de oxidante en regeneración</i>	-4% O ₂ en condiciones óptimas de operación (T _{ópt} = 550°C). -Uso necesario de RLFDZ (actividad constante).
<i>Estabilización del sistema multifuncional</i>	-Sellado membrana-carcasa resuelto por aplicación de teflón+resina epoxi de sellado.
<i>Influencia de la membrana de fibra hueca</i>	-Escaso o nulo flujo de permeación. -No se desplaza el equilibrio.
<i>Resultados obtenidos frente a los reportados en bibliografía</i>	-Resultados optimistas, de los mejores entre los reportados. -Reactor multifuncional: buenas prestaciones.
PROPUESTAS DE FUTURO	
<i>Mejoras en la geometría del reactor multifuncional</i>	-Soldadura de placa porosa en orificios de entrada lateral al reactor. -Colocación del ensanchamiento inmediatamente después de la entrada lateral de gas. -Aumento del <i>freeboard</i> para aumentar la relación W _{cat} /F _{C₃H_{8,0}} (limitación dimensional: altura horno calefactor).
<i>Mejoras en la retirada de hidrógeno (membrana de fibra hueca)</i>	-Aumentar flujo de permeación de H ₂ (disminución del espesor de la capa de Pd), sin resentir la resistencia mecánica de la fibra. -Optar por membranas microporosas con alta selectividad a H ₂ .
<i>Escalado a planta piloto</i>	-Escalado no factible, por el momento. Proceso de optimización.

NOMENCLATURA

2θ	Ángulo de difracción [°]
α_{H_2/N_2}	Selectividad a la permeación de hidrógeno vs. nitrógeno [-]
Ar	Número adimensional de Arquímedes [-]
BC	Balance al carbono [%]
BET	Análisis para la determinar la superficie específica
C_{in}	Número de átomos de carbono que entran al sistema
C_{out}	Número de átomos de carbono que salen del sistema
c.a.	Condiciones atmosféricas
d_p	Diámetro de partícula (μm)
d_{poro}	Diámetro de poro (nm)
$d_{p,prom}$	Diámetro de particular promedio (μm)
$\Delta H_{25^\circ\text{C}}$	Entalpía estándar de reacción [kJ/mol]
ΔP_{lecho}	Caída de presión en el lecho de catalizador [c.c.a.]
ΔP_{H_2}	Diferencia de presiones parciales de H_2 en la membrana [psi]
$\Delta P_{m\acute{a}x,ideal}$	Caída de presión máxima en el lecho ($W_{cat}/sección$) [c.c.a.]
$\Delta P_{membrana}$	Diferencia de presión entre los 2 lados de la membrana [psi]
ϵ_b	Porosidad del lecho [-]
ϵ_{mf}	Porosidad del lecho en estado de mínima fluidización [-]
$F_{C_3H_8,o}$	Caudal molar de propano alimentado al reactor [mol/min]
F_i^s	Caudal molar de componente i a la salida [mol/min]
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FP_{H_2}	Flujo de permeación de hidrógeno [
g	Constante de aceleración de la gravedad [m/s^2]
k	Constante de proporcionalidad [uds.]
L	Longitud total [cm]
λ	Longitud de onda [Å]
M_i	Peso molecular del componente i [g/mol]
m_i	Masa del componente i [g]
μ	Viscosidad del fluido [Pa·s]
μ_{susp}	Viscosidad de la suspensión [Pa·s]
n_i	Número de moles de componente i [mol]
ϕ_{ext}	Diámetro exterior [cm]
ϕ_{int}	Diámetro interior [cm]
$\phi_{int,sup}$	Diámetro interior de la zona superior del reactor [cm]
ϕ_s	Esfericidad del sólido [-]
P_{atm}	Presión atmosférica [atm]
$P_{columna}$	Presión en la columna del cromatógrafo [bar]
P_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno [psi]
P_{vac}	Presión de vacío por succión en la membrana [Pa]
PID	Controlador proporcional-integrodiferencial
Q_{Ar}	Caudal de alimentación de inerte, argon [$\text{mL}_{STP}/\text{min}$]
Q_{H_2}	Caudal de hidrógeno permeado por la membrana [mL/min]
$Q_{v,T}$	Caudal volumétrico total de alimentación [$\text{mL}_{STP}/\text{min}$]
$R_{C_3H_6}$	Rendimiento a propileno (%)
Re_{mf}	Número adimensional Reynolds de mínima fluidización [-]
Re_p	Número de Reynolds de partícula [-]

RLF	Reactor de lecho fluidizado
RLFC	Reactor de lecho fluidizado circulante
RLFCI	Reactor de lecho fluidizado con circulación interna
RLFDZ	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas
ρ	Densidad del fluido [g/cm^3]
ρ_s	Densidad del sólido [kg/m^3]
$S_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8}$	Selectividad a propileno respecto al propano [%]
S_g	Superficie específica [m^2/g]
S_{lecho}	Sección transversal del lecho [cm^2]
STP	Condiciones estándar (<i>Standard Temperature-Pressure</i>)
T	Temperatura del lecho de reacción [$^{\circ}\text{C}$]
T_r	Temperatura de reacción [$^{\circ}\text{C}$]
T_{columna}	Temperatura de la columna del cromatógrafo [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{\text{fús,esmalte}}$	Temperatura de fusión para el esmalte cerámico [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{\text{inyección}}$	Temperatura de inyección de muestra al cromatógrafo [$^{\circ}\text{C}$]
TCD	Detector cromatográfico por conductividad térmica
$t_{\text{análisis}}$	Tiempo de análisis de muestra en el cromatógrafo [s]
$t_{\text{inyección}}$	Tiempo de inyección de muestra al cromatógrafo [ms]
$t_{\text{retención}}$	Tiempo que tarda la muestra en atravesar la columna [s]
u.a.	Unidades arbitrarias
u_{Ar}	Velocidad de argón en el interior del reactor [$\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^2\text{s}$]
u_{mf}	Velocidad de mínima fluidización [$\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^2\text{s}$]
$u_{\text{mf,exp}}$	Vel. de mínima fluidización calculada experimentalm. [cm/s]
$u_{\text{mf,teor}}$	Vel. de mínima fluidización (ensayo de fluidización) [cm/s]
u_r	Velocidad reducida ($u_{r,i} = u_{\text{gas},i}/u_{\text{mf},i}$) [-]
$u_{r,\text{reac}}$	Velocidad reducida en la zona de reacción [-]
$u_{r,\text{reg}}$	Velocidad reducida en la zona de regeneración [-]
u_o	Velocidad inicial [cm/s]
$V_{\text{humedad incipiente}}$	Volumen de disolución a humedad incipiente [mL]
W_{cat}	Peso de catalizador [g]
$W_{\text{cat,react}}$	Peso de catalizador en la zona de reacción [g]
$W_{\text{cat,reg}}$	Peso de catalizador en la zona de regeneración [g]
$X_{\text{C}_3\text{H}_8}$	Conversión de propano [-]
$X_{\text{C}_3\text{H}_8,\text{eq}}$	Conversión de propano en equilibrio termodinámico [-]
XRD	Análisis por difracción de rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
χ_i	Fracción molar del componente i [-]

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.P. Gimeno, Z.T. Wu, y J. Soler, "Combination of a Two-Zone Fluidized Bed Reactor with a Pd hollow fibre membrane for catalytic alkane dehydrogenation," *Chemical Engineering Journal*, 155, 2009, págs. 298-303.
- [2] M.P. Lobera, C. Téllez, y J. Herguido, "Pt-Sn/MgAl₂O₄ as n-Butane Dehydrogenation Catalyst in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2009, págs. 6573-6578.
- [3] <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/436.0000/> (SRI Consulting, "Propylene," 2009)
- [4] <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076455/propylene/uses.html> (ICIS, "Propylene uses and Market data," 2007)
- [5] S. Plotkin, "The changing dynamics of olefin supply /demand," *Catalysis Today*, 103, 2005, págs. 10-14.
- [6] J. Cosyns, J. Chodorge, D. Commereuc y B. Torck, "Maximize propylene production," *Hydrocarbon Processing*, 77, 1998, págs. 61-66.
- [7] <http://www.plastemart.com/upload/Literature/Challenges-petrochemicals-2009-trough-in-2010.asp> (Plastemart, "Will challenges in a petrochemicals sector in Q3-09 be followed by a trough in 2010?," 2009)
- [8] D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal y O. Buyevskaya, "Oxidative dehydrogenation of propane for propylene production - comparison of catalytic processes," *Chemical Engineering Science*, 56, 2001, págs. 713-719.
- [9] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, y P.R. Pujadó, "Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins," *Applied Catalysis A: General*, 221, 2001, págs. 397-419.
- [10] J. Pérez-Ramírez, A. Gallardo-Llamas, C. Daniel, C. Mirodatos, "N₂O-mediated propane oxidative dehydrogenation over Fe-zeolites. TEOM studies for continuous propylene production in a cyclically-operated reactor," *Chemical Engineering Science*, 59, 2004, págs. 5535-5543
- [11] B.Y. Jibril, "Propane oxidative dehydrogenation over chromium oxide-based catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 264, 2004, págs. 193-202
- [12] Z. Ziaka, R. Minet, y T. Tsotsis, "A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation," *Journal of Membrane Science*, 77, 1993, págs. 221-232.
- [13] H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, y L. Willems, "Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor," *Catalysis Today*, 56, 2000, págs. 3-11.
- [14] V.S. Bobrov, N.G. Digorov, y V.V. Skudin, "Propane dehydrogenation using catalytic membrane," *Journal of Membrane Science*, 253, 2005, págs. 233-242.
- [15] F. Cavani y F. Trifiró, "Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry," *Catalysis Today*, 34, 1997, págs. 269-279.
- [16] S. Assabumrungrat, W. Jhoraleecharnchai, P. Praserttham, y S. Goto, "Kinetics for dehydrogenation of propane on Pt-Sn-K/gamma-Al₂O₃ catalyst," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 33, 2000, págs. 529-532.
- [17] M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, y W.P.M. van Swaaij, "A kinetic rate expression for the time-dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst," *Catalysis Today*, 66, 2001, págs. 427-436.

- [18] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, y M. Menéndez, "Propane dehydrogenation over a $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: transient kinetic modelling of propene and coke formation," *Applied Catalysis A: General*, 248, 2003, págs. 105-116.
- [19] Y.M. Liu, W.L. Feng y T.C. Li, "Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulose silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene," *Journal of catalysis*, 239, 2006, págs. 125-136.
- [20] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, y M. Menéndez, "Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalyst," *Applied Catalysis A: General*, 349, 2008, págs. 156-164.
- [21] B.M. Weckhuysen y R.A. Schoonheydt, "Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts," *Catalysis Today*, 51, 1999, págs. 223-232.
- [22] J. Salmones, J.A. Wang, y J.A. Galicia, " H_2 reduction behaviours and catalytic performance of bimetallic tin-modified platinum catalysts for propane dehydrogenation," *Journal of molecular catalysis A-chemical*, 184, 2002, págs. 203-213.
- [23] X. Tan, S. Liu, y K. Li, "Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes," *Journal of Membrane Science*, 188, 2001, págs. 87-95.
- [24] H. Armendáriz, A. Guzmán, J.A. Toledo, M.E. Llanos, A. Vázquez, y G. Aguilar-Ríos, "Isopentane dehydrogenation on Pt-Sn catalysts supported on Al-Mg-O mixed oxides: effect of Al/Mg atomic ratio," *Applied Catalysis A: General*, 211, 2001, págs. 69-80.
- [25] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, y X. Zheng, "Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels," *Applied Catalysis A*, 273, 2004, págs. 75-82.
- [26] D. Hullmann, G. Wendt, U. Singliar, y G. Ziegenbalg, "Propane dehydrogenation over supported platinum silicon nitride catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 225, 2002, págs. 261-270.
- [27] E.L. Jablonski, A.A. Catro, O.A. Scelza, y S.R. De Miguel, "Effect of Ga addition to Pt/ Al_2O_3 on the activity, selectivity and deactivation in the propane dehydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, 183, 1999, págs. 189-198.
- [28] R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, M. Stöhr, y J. Caro, "Comparison of different catalysts in the membrane supported dehydrogenation of propane," *Catalysis Today*, 82, 2003, págs. 15-23.
- [29] J.R. Grace, B. Leckner, J. Zhu, Y. Cheng, "Fluidized beds. Multiphase Flow Handbook, 5, 2006, págs. 1-93.
- [30] V. Deiva, R. Grmela, J. Chaouki, "Improvement of fluidizability of fine powders," *Proceedings of the World Congress on Particle Technology*, Sydney, Australia, 2002, pág. 671.
- [31] D. Kunii, O. Levenspiel, "Fluidization Engineering," *Butterworth-Heinemann*, Boston, 1991.
- [32] J.F. Davidson, R. Clift, D. Harrison, "Fluidization," *Academic Press*, 2, 1985.
- [33] D. Geldart, "Gas fluidization Technology", Chichester, *Wiley & Sons*, 1986.
- [34] M. Kwauk, "Fluidization: Idealized and bubbleless, with applications", *Science Press*, Beijing, 1992.
- [35] J.R. Grace, A.A. Avidan, T.M. Knowlton, "Circulating Fluidized beds," *Blackie Academic & Professional*, 1997.
- [36] Y.X. Song, "Applying the principles learned from the nature (Tian-Gong-Kai-Wu)," *Book Bureau*, 1959.

- [37] F. Winkler, "A process for gasifying coal, using oxygen (or air) and steam in a fluidized bed at atmospheric pressure," *Patente Alemania*, 437, 1922, pág. 970.
- [38] H.F. Porter, G.A. Schurr, D.F. Wells, K.T. Semrau, "Desecación de sólidos y sistemas gas-sólido, *Perry, Manual del ingeniero químico (McGraw Hill)*, T2, 1992.
- [39] W.R. Knox, P.D. Montgomery, R.N. Moore, "Production of stilbene and styrene". *Patente EE.UU.* 3965206, 1976.
- [40] S.S. Hupp, H.E. Swift, "Oxidative coupling of toluene to stilbene," *Industrial and Engineering Chemistry Production, Resources and Development*, 18, 1979, págs. 117-122.
- [41] J.L. Callahan, H.F. Hardman, E.C. Milberger, "Reactor for contacting gases and a particulate solid". *Patente EE.UU.* 4152393, 1979.
- [42] T.D. Wheelock, "Gas distribution system for a two-zone fluidized bed reactor". *Patente EE.UU.* 6197265, 2001.
- [43] J. Ross, T. Gauthier, R. Andreux, "Novel reactor with two fluidized reaction zones with an integrated gas/solid separation system". *Patente EE.UU.* 0213573, 2007.
- [44] J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, "On the use of fluidized bed reactors where reduction and oxidation zones are presented simultaneously," *Catalysis Today*, 100, 2005, págs.181-189.
- [45] R. Ramos, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, "Oxidation of hydrocarbons in an in situ redox fluidized bed reactor," *Applied Catalysis B*, 163, 2008, 218-221.
- [46] J. Soler, J.M. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, "Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two zone fluidized bed reactor," *Industrial Engineering Chemistry*, 38, 1999, págs. 90-97.
- [47] C. Callejas, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, "Catalytic dehydrogenation of n-butane in a fluidized bed reactor with separate coking and regeneration zones," *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, 2000, págs. 2717-2722.
- [48] O. Rubio, J. Herguido, M. Menéndez, "Two-zone fluidized bed reactor for simultaneous reaction and catalyst reoxidation: influence of reactor size," *Applied Catalysis A: General*, 58, 2003, págs. 4619-4627.
- [49] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, "Fluidized bed reactors with two-zones for maleico anhydride production: Different configurations and effect of scale," *Industrial and Engineering Chemistry Resources*, 44, 2005, págs. 8945-8951.
- [50] E. Carazo, "Purificación de corrientes de hidrógeno a partir de mezclas de hidrocarburo en reactor de lecho fluidizado con circulación interna (ICFBR). Tesis Doctoral. *Universidad de Zaragoza*, 2008.
- [51] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler, M.P. Gimeno, "Reactor de lecho fluidizado de dos zonas," *Patente España* P200801839, 2008.
- [52] S.A.R.K. Deshmukh, S. Heinrich, L. Mörl, M. Van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, "Membrane assisted fluidized bed reactors: Potentials and hurdles," *Chemical Engineering Science*, 62, 2007, págs. 416-436.
- [53] M. Alonso, M.J. Lorences, M.P. Pina, G.S. Patience, "Butane partial oxidation in an externally fluidized bed-membrane reactor," *Catalysis Today*, 67, 2001, págs. 151-157.
- [54] Alonso, M.J. Lorences, G.S. Patience, B. Aurelio, F.V. Díez, S. Dahl, "Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions," *Catalysis Today*, 104, 2005, págs. 177-184.

- [55] C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, "Fluidized bed membrane reactor for ultrapure hydrogen production via methane steam reforming: Experimental demonstration and model validation," *Chemical Engineering Science*, 62, 2007, págs. 2989-3007.
- [56] M. Gander, B. Jefferson, S. Judd, "Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations," *Separation and Purification Technology*, 18, 2000, págs. 119-130.
- [57] G.M. Rios, M. P. Belleville, D. Paolucci, J. Sánchez, "Progress in enzymatic membrane reactors – a review," *Journal of Membrane Science*, 242, 2004, págs. 189-196.
- [58] S. Tennison, "Current hurdles in the commercial development of inorganic membrane reactors," *Membrane Technology*, 2000, 2000, págs. 4-9.
- [59] A. Basile, F. Gallucci, S. Tosti, "Synthesis, characterization and applications of palladium membranes," *Membrane Science and Technology*, 2008, págs. 255-323.
- [60] P. Gorgojo, O. de la Iglesia, J. Coronas, "Preparation and characterization of zeolite membranes," *Membrane Science and Technology*, 2008, págs. 135-175.
- [61] A. Ayral, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand "Microporous silica membrane: Basic principles and recent advances," *Membrane Science and Technology*, 2008, págs. 33-79.
- [62] M. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande, R. Bredesen, "Oxygen and hydrogen separation membranes based on dense ceramic conductors," *Membrane Science Technology*, 2008, págs. 401-458.
- [63] M. Sheintuch, R.M. Dessau, "Observation, modelling and optimisation of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutene and propane in a Pd membrane reactor," *Chemical Engineering Science*, 51, 1996, págs. 535-547.
- [64] A.F. Ismail, K. Li, "From polymeric precursors to hollow fiber carbon and ceramic membranes," *Membrane Science and Technology*, 2008, págs. 81-119.
- [65] K. Hou, M. Fowles, R. Hughes, "Potential catalyst deactivation due to hydrogen removal in a membrane reactor used for methane steam reforming," *Chemical Engineering Science*, 54, 1999, págs. 3783-3791.
- [66] M.N. Pedernera, J. Piña, D.O. Borio, "Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming," *Chemical Engineering Journal*, 134, 2007, págs. 138-144.
- [67] R. Mallada, M. Menéndez, "Inorganic membranes synthesis, characterization and applications," *Elsevier*, 13, 2008.
- [68] X. Tan, S. Liu, K. Li, "Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes," *Journal of Membrane Science*, 188, 2001, págs. 87-95.
- [69] H.P. Hsieh, "Organic membranes for separation and reaction," *Elsevier Science*, 1996, págs. 23-86.
- [70] S.P. Deshmukh, K. Li, "Effect of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes," *Journal of Membrane Science*, 150, 1998, págs. 75-85.
- [71] S.N. Paglieri, J.D. Way, "Innovations in palladium membrane research," *Separation and Purification Methods*, 31, 2002, págs. 1-169.
- [72] S. Bocanegra, A.D. Ballarini, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, "The influence of the synthesis routes of $MgAl_2O_4$ on its properties and behaviour as support of dehydrogenation catalysts," *Mathematics for Chemistry and Physics*, 111, 2008, págs. 49-56.