



Trabajo Fin de Máster

Doble intensificación de procesos: Reactor de Membrana acoplado a Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ) para deshidrogenación catalítica de propano

Autor

José Antonio Medrano Jiménez

Directores

Javier Herguido Huerta

Miguel Menéndez Sastre

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Septiembre 2012

CREG
Catalysis, Molecular Separations
and Reactor Engineering Group

 Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización del presente "Trabajo Fin de Máster". En primer lugar a mis directores, los doctores Javier Herguido y Miguel Menéndez, por haber depositado su confianza en mí para llevar a cabo el presente estudio y por todo el apoyo que he recibido de ellos, tanto en los buenos como en los malos momentos. También me gustaría acordarme de mis compañeros de laboratorio, con quienes tengo el placer de compartir el día a día, y de los doctores Carlos Téllez y Jaime Soler, porque siempre han estado dispuestos a ayudarme en lo que necesitase. También se lo agradezco al profesorado y a los compañeros de clase del Máster, con los cuales he vivido momentos muy agradables.

En este momento también me gustaría agradecer a mi familia y amigos todo el apoyo que he recibido de ellos. Especialmente se lo agradezco a mi abuelo, quien siempre creyó en mí y me mostró su más sincera confianza y su máximo apoyo todos y cada uno de los días. Y, por último, a Elisa, por su comprensión y dedicación, y por ser la persona en quien siempre puedo confiar y apoyarme.

José Antonio Medrano

DOBLE INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS: REACTOR DE MEMBRANA ACOPLADO A REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS (RLFDZ) PARA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO

RESUMEN

Siendo uno de los productos químicos industriales de mayor importancia, el propileno ha experimentado un importante crecimiento en su demanda en las últimas décadas. Este incremento, unido a la necesidad de sustituir los métodos tradicionales de producción de propileno por otros más sostenibles, está motivando el auge de tecnologías alternativas, siendo la deshidrogenación catalítica de propano una de las más interesantes. Los procesos de producción directa de propileno a partir de deshidrogenaciones catalíticas no oxidativas ya se realizan en la industria desde los años 30, mientras que también se han propuesto a escala de laboratorio deshidrogenaciones oxidativas, así como la utilización de reactores de membrana.

La implantación del proceso de deshidrogenación catalítica de propano a nivel industrial se ve obstaculizado debido a que se encuentra muy afectado por una serie de limitaciones: alta endotermicidad de la reacción, restricción del equilibrio termodinámico que genera bajas conversiones y la existencia de reacciones paralelas (craqueo) que merman la selectividad al producto deseado. Además, los rendimientos adecuados se obtienen únicamente trabajando a temperaturas elevadas, a las cuáles existe formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador que producen su desactivación.

Con el objetivo de solventar todas estas limitaciones del proceso, se va a trabajar con el reactor multifuncional de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ), patentado por la Universidad de Zaragoza en el año 2008, y que se le va a complementar con la utilización dentro del propio reactor de membranas permeoselectivas al H_2 . El RLFZ permite llevar a cabo la reacción y regeneración del catalizador en continuo dentro del mismo espacio físico debido a que existen dos puntos de alimentación al reactor. Además, la posibilidad de retirar H_2 del lecho de reacción de forma selectiva a través de membranas permeoselectivas permite desplazar el equilibrio termodinámico hacia una mayor formación del producto de interés. Esta retirada conlleva como efecto negativo una mayor deposición de materia carbonosa sobre el catalizador. Este hecho resultaría ser un grave problema en los reactores convencionales pero, al estar trabajando con el RLFZ, dicho problema queda resuelto ante la posibilidad de regenerar el catalizador en continuo.

En trabajos previos se han ido empleando catalizadores basados en Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 y Pt-Sn/ $MgAl_2O_4$ para la reacción de deshidrogenación catalítica de propano en el RLFZ y en el RLFZ con membranas de paladio. En estos estudios los resultados obtenidos en la deshidrogenación catalítica de propano fueron prometedores, donde el comportamiento del catalizador de Pt-Sn/ $MgAl_2O_4$ era favorable respecto al de Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 . En cambio, el funcionamiento de las membranas tan apenas pudo comprobarse debido a limitaciones que éstas poseen: químicas, mecánicas y de acople membrana-reactor.

Así, en el presente Trabajo Fin de Máster se profundiza en el comportamiento de la reacción de deshidrogenación catalítica de propano en el RLFZ complementándolo para este caso con membranas de laboratorio y comerciales de Pd/Ag permeoselectivas al hidrógeno, tras eliminar las limitaciones encontradas en trabajos previos, y empleando un catalizador de Pt-Sn/ $MgAl_2O_4$.

ÍNDICE

MEMORIA

Capítulo I: Introducción y objetivos	1
I.1: Introducción.....	1
I.2: Objetivos.....	2
Capítulo II: Antecedentes	3
Capítulo III: Procedimiento experimental	9
III.1: Montaje de la instalación.....	9
III.2: Síntesis y caracterización del catalizador.....	10
III.3: Reacción: Deshidrogenación de propano.....	10
Capítulo IV: Resultados y discusión	13
IV.1: Ensayos de fluidización.....	13
IV.2: Estabilización del catalizador.....	14
IV.3: Reacción en el RLFZ sin agente oxidante. RLFZ convencional.....	15
IV.4: Reacción en el reactor multifuncional (RLFZ y RLFZ con membrana).....	18
IV.5: Comparativa de resultados con otros sistemas de reacción.....	26
Capítulo V: Conclusiones y propuestas de futuro	29
V.1: Conclusiones.....	29
V.2: Propuestas de futuro.....	30
Nomenclatura.....	33
Bibliografía.....	35

ANEXOS

Anexo A: Reactores de lecho fluidizado	41
A.1: El fenómeno de la fluidización.....	41
A.2: Historia y aplicaciones de los lechos fluidizados.....	43
A.3: Reactores de lecho fluidizado de dos zonas.....	44
A.4: Línea investigadora del CREG en Reactores de Dos Zonas (RLFZ).....	46
A.5: Reactores de membrana.....	49
A.6: Integración de procesos: Reactor multifuncional.....	50

Anexo B: Membranas. Síntesis, propiedades y caracterización	53
B.1: Síntesis de membranas cerámicas de fibra hueca	54
B.2: Deposición del Pd/Ag sobre la membrana cerámica de fibra hueca.....	57
B.3: Caracterización de las membranas de fibra hueca	58
B.4: Ensayos de permeación de las membranas.....	60
B.5: La carcasa protectora.....	62
Anexo C: Equipos de la instalación y reactivos	65
C.1: Sección de alimentación.....	65
C.2: Sección de reacción.....	66
C.3: Sección de análisis.....	67
C.4: Relación de reactivos utilizados.....	68
Anexo D: Calibración de equipos	69
D.1: Calibración de los medidores de flujo.....	69
D.2: Calibración del cromatógrafo de gases μ -GC R300.....	70
Anexo E: Síntesis y estabilización del catalizador (Pt-Sn/MgAl₂O₄) y propiedades catalíticas	73
E.1: Síntesis del soporte (MgAl ₂ O ₄ , espinela).....	73
E.2: Impregnación del catalizador con elementos activos (Pt y Sn).....	75
E.3: Estabilización del catalizador (Pt-Sn/MgAl ₂ O ₄).....	77
E.4: Propiedades catalíticas.....	79
E.5: Preparación entre experimentos.....	79
Anexo F: Caracterización del catalizador	81
F.1: Análisis por XRD.....	81
F.2: Análisis de la superficie específica (BET).....	82
F.3: Estudio fluidodinámico.....	84
Anexo G: Cálculos	87
G.1: Cálculo de la conversión, selectividad, rendimiento y balance al carbono.....	87
G.2: Cálculo de los flujos de permeación a través de la membrana.....	90
G.3: Cálculo de la variación del rendimiento entre el RLFZ con membrana y el RLFZ.....	91
Anexo H: Incidencias	95
Anexo I: Otros resultados comparativos	99

MEMORIA

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1) Introducción:

El estudio que a continuación se presenta constituye el Trabajo Fin de Máster realizado para la obtención del “Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente”. Dicho estudio ha sido realizado dentro del marco de la *integración de procesos en reactores multifuncionales*, una de las líneas de investigación más prometedoras del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza, en el Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

El objetivo principal del estudio está relacionado con la producción directa de propileno a partir del proceso de deshidrogenación catalítica de propano. Éste supone un gran reto de optimización en el ámbito de la ingeniería química, pues existen importantes limitaciones que perjudican severamente al proceso: reacción muy endotérmica y limitada por el equilibrio termodinámico en el cual, además de la reacción principal, coexisten reacciones secundarias como la de craqueo térmico del propano [1] o la de formación de coque [2,3], por la cual hay una rápida desactivación del catalizador.

Con el objetivo de solventar los problemas de desactivación del catalizador, el grupo CREG lleva trabajando desde hace un tiempo con un novedoso Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ), el cual se complementa para este estudio en particular, con la implantación de membranas permeoselectivas al paso de hidrógeno a su través. Como su propio nombre indica, este tipo de reactor multifuncional consta de dos zonas bien diferenciadas entre las cuales circula el sólido catalítico. En ellas se produce la reacción principal (donde el catalizador queda desactivado por deposición de coque) y la regeneración del catalizador desactivado. Todo ello ocurre de forma continua y dentro del mismo reactor debido a una alimentación de reactivo y agente oxidante en distintos puntos del lecho (más información sobre lechos fluidizados y el RLFDZ en el *Anexo A: “Reactores de lecho fluidizado”*).

En trabajos previos de deshidrogenación catalítica de propano llevados a cabo por el grupo CREG se emplearon catalizadores de deshidrogenación basados en Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ y Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃. En ambos casos se observó una fuerte coquización del catalizador, consecuencia directa del empleo de un soporte ácido que favorece las reacciones de craqueo a costa de la reacción principal [4,5]. Además, en uno de estos estudios también se realizó una primera integración de membranas de fibra hueca permeoselectivas al paso de hidrógeno, concluyendo que la acidez del catalizador no permitía obtener mejora alguna de los resultados. Posteriormente, se sustituyeron estos catalizadores de soporte ácido por otro de Pt-Sn/MgAl₂O₄, mucho más neutro y con el cual ya se habían obtenido buenos resultados para la deshidrogenación de alcanos en otros estudios del dentro del grupo CREG [6]. En este caso se obtuvieron mejoras sustanciales del proceso de deshidrogenación, aunque a la hora de implantar membranas de fibra hueca de paladio permeoselectivas al hidrógeno no se consiguieron los resultados esperados debido a defectos en las propias membranas y a defectos en el diseño del reactor [7]. En el último estudio realizado sobre deshidrogenación catalítica de propano por parte del grupo CREG

se realizó un nuevo diseño de reactor multifuncional, mediante el cual se realizó un amplio estudio del proceso, obteniéndose por primera vez resultados positivos y prometedores en el acople de membranas al RLFZ [8]. Este estudio no pudo completarse debido a los defectos que presentaban las membranas de paladio y, además, quedaron patentes las limitaciones que éstas poseen para poder ser integradas en sistemas catalíticos, tales como su escasa resistencia química y mecánica o su dificultad en el acople membrana-reactor.

Atendiendo a la experiencia en la deshidrogenación catalítica de propano por parte del grupo CREG, en el presente estudio se propone una ampliación sustancial del último realizado, con el fin de integrar al RLFZ unas nuevas membranas de fibra hueca de laboratorio de Pd/Ag, así como otras membranas comerciales de Pd/Ag de gran resistencia química y mecánica.

De este modo se puede definir que la finalidad principal del estudio consiste en optimizar el comportamiento del nuevo reactor multifuncional para llevar a cabo la deshidrogenación catalítica de propano destinada a la obtención de propileno.

1.2) Objetivos:

Únicamente va a ser posible alcanzar el objetivo principal del estudio a través de la consecución de otra serie de importantes objetivos parciales. Estos objetivos secundarios propuestos se enumeran a continuación:

- I. Síntesis, caracterización y estabilización del catalizador de Pt-Sn/MgAl₂O₄.
- II. Caracterización de las diferentes membranas de Pd/Ag permeoselectivas al H₂.
- III. Realizar el montaje y puesta a punto del sistema experimental.
- IV. Desarrollo de la fase experimental mediante ensayos en diferentes sistemas de reacción a varias temperaturas, presiones parciales de reactivos o con retirada selectiva de H₂. Optimización de las condiciones experimentales.
- V. Discusión de los resultados obtenidos durante el estudio y comparativa bibliográfica con resultados reportados por diferentes investigadores.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Durante los últimos años, la producción de propileno ha ascendido a casi 80 millones de toneladas anuales, liderado por un importante crecimiento del consumo en Asia, y siendo una de las olefinas más demandadas por la industria química, especialmente la industria del plástico. Dentro de los procesos de producción industrial de propileno, dos destacan sobre el resto: el 56% de la producción es obtenida como subproducto en la producción de etileno, mientras que un 33% se obtiene como producto en el refino del petróleo [9]. El resto se divide en procesos de deshidrogenación de propano o en la transformación de etileno y butilenos. También existe una pequeña cantidad que proviene de los vapores generados en el proceso de transformación de carbón a gasolinas y del craqueo catalítico de gasoil a vacío (VGO) [10]. Ante esta situación destaca la fuerte dependencia que posee la producción de propileno del “estado de salud” del etileno.

Atendiendo a la distribución de productos derivados del propileno durante el año 2010, la producción de polipropileno representó el 65% del consumo mundial de la olefina, mientras que la producción de otros compuestos de interés, tales como el acrilonitrilo, óxido de propileno, oxo-alcoholes y cumeno supusieron, cada uno de ellos, entre un 6-7% del consumo total del propileno producido [10]. En la Figura II.1 se puede observar la importancia que posee esta olefina en la industria del plástico para la producción de polipropileno.

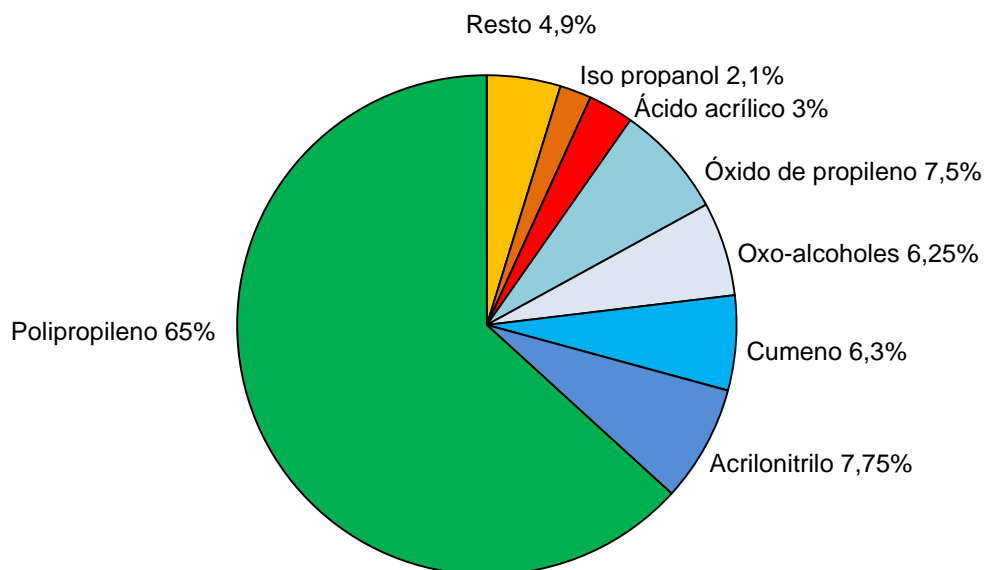


Figura II.1 Distribución del consumo mundial del propileno en la Industria Química y Petroquímica durante el año 2010 [9,10]

Por otro lado, se espera que durante los próximos años el consumo de propileno experimente un crecimiento que podría rondar el 5% anual, siendo incluso superior al crecimiento del etileno. Así, se espera que el consumo de polipropileno dentro de la industria del plástico se vea incrementado en detrimento del consumo de polietileno [10].

Ante la situación de un mayor crecimiento en la demanda de propileno que de etileno, siendo que ambos se producen de forma conjunta, y ante la necesidad de sustituir procesos convencionales que parten directamente del petróleo por procesos que puedan partir de hidrocarburos ligeros, surge la necesidad de un paso al frente de las nuevas tecnologías para la producción de propileno. Dentro de estas nuevas tecnologías aparece el craqueo “*BASF-Fina, Texas*” donde se produce la conversión catalítica del etileno y el 2-buteno (metátesis) para la producción de propileno [9]. “*The Superflex Process*” es otro proceso desarrollado originariamente por *Arco Chemical* que convierte los hidrocarburos ligeros (rango de C4 a C8) en un vapor rico en propileno. *ExxonMobil* ha desarrollado también una tecnología de inter-conversión de olefinas (MOI) que, empleando como catalizador la zeolita ZSM-5, convierte los C4s y naftas ligeras en propileno y etileno usando un reactor de lecho fluidizado. Por el contrario, *Lurgi* emplea un reactor de lecho fijo para convertir olefinas de C4s y C5s en propileno y etileno. Por último destaca el proceso “*metanol a olefinas (MTO)*”, originariamente desarrollado para la producción de etileno, que permite incrementar la producción de propileno hasta en un 45% en los gases de salida. *Lurgi* está desarrollando un proceso que convierte el metanol directamente a propileno (MTP) que, con la participación de “*Statoil*”, opera en una planta piloto en Noruega. Además se espera que el proceso MTP sea usado próximamente en China para la conversión del metanol formado en el procesado del carbón para la producción de propileno [9].

Otra de las tecnologías secundarias de producción de propileno [11] a partir de hidrocarburos ligeros, y que se perfila como la más prometedora de todas las tecnologías alternativas expuestas, sería el proceso de producción directa de propileno a partir de propano mediante la deshidrogenación catalítica no oxidativa del alcano, siendo un proceso ya desarrollado en los años 30 e implantado a nivel industrial. Al posicionarse esta tecnología como una de las más prometedoras para sustituir a las actuales, el número de investigaciones relacionadas con esta reacción se ha visto incrementada en los últimos años, tal y como se aprecia en la Figura II.2. Otros procesos más novedosos surgidos como modificaciones de éste último son la deshidrogenación oxidativa [11,12] o la utilización de reactores de membrana para desplazar el equilibrio [13,4], los cuales han sido estudiados y llevados a cabo únicamente a nivel de laboratorio.

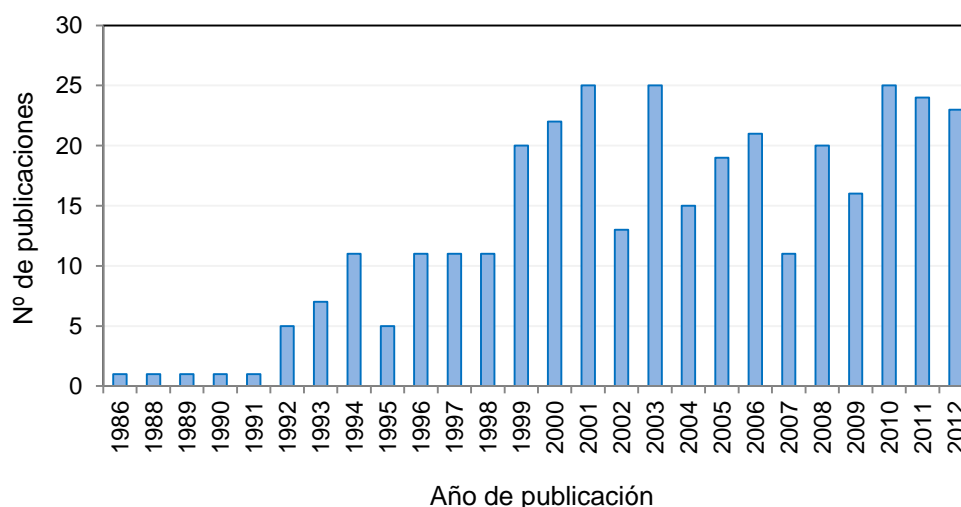


Figura II.2. Variación en el número de publicaciones anuales. Término de búsqueda “propane dehydrogenation” OR “dehydrogenation of propane”. Fuentes: “ScienceDirect” e “ISI Web of Knowledge”

La principal característica de la reacción de deshidrogenación de propano (Ecuación II.1) reside en su limitación por el equilibrio termodinámico (Figura II.3) siendo, además, una reacción fuertemente endotérmica ($\Delta H_{298K}^0 = 124\text{KJ/mol}$) [14]. Normalmente la reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 500-600°C a presión atmosférica empleando catalizadores basados en platino o cromo [15]. En estas condiciones de operación, además de la deshidrogenación de propano, tienen lugar reacciones secundarias como el craqueo térmico [1] y la deposición de coque sobre la superficie del catalizador [2,3], además de la hidrogenación de etileno proveniente de craqueo para la formación de etano o la reacción de hidrogenólisis de propano sobre la superficie del catalizador [16] (Ecuaciones II.1-II.5). La reacción de craqueo provoca, en este caso, una disminución de la selectividad a propileno del proceso, mientras que la de formación de coque desactiva al catalizador disminuyendo su actividad. Como resultado, es necesaria una regeneración periódica del catalizador durante la operación industrial [11]. Con el objetivo de mejorar los rendimientos del proceso y de reducir la desactivación del catalizador por deposición de coque sobre su superficie, diferentes autores han propuesto el empleo de catalizadores basados en galio [17], así como la incorporación de diferentes promotores como Bi, Co, K o Ni [18]. Otros autores proponen también el empleo de zeolitas como soportes del catalizador [19].

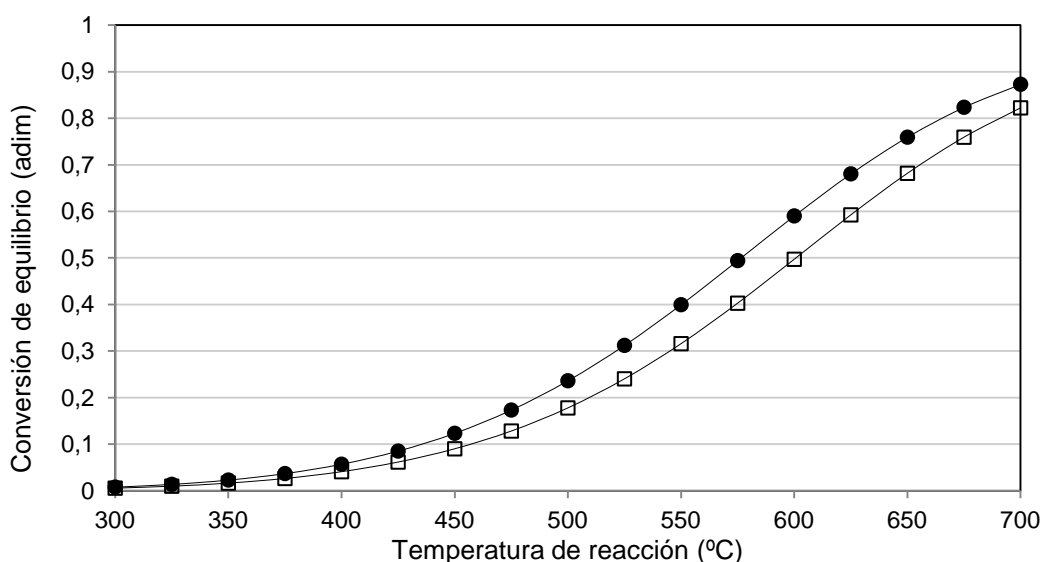
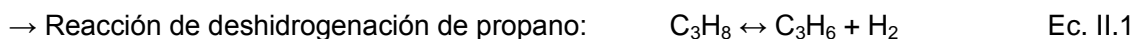


Figura II.3 Conversión de equilibrio de la reacción de deshidrogenación de propano en función de la temperatura para una alimentación pura de propano (□) y diluida un 50% en argón (●). Simulación realizada en Aspen Hysys para la reacción de deshidrogenación de propano donde no existen reacciones secundarias.

Con el objetivo de obtener unos rendimientos apreciables, en la Figura II.3 se observa que es necesario trabajar a elevadas temperaturas de reacción. Sin embargo, a estas temperaturas, las reacciones de craqueo y de formación de coque se encuentran más favorecidas termodinámicamente que la reacción de deshidrogenación, siendo otra de las limitaciones importantes del proceso.

A nivel industrial se han ido resolviendo estos problemas de deposición de coque mediante la utilización de reactores en serie, en los cuales tiene lugar la reacción, purga y regeneración del catalizador consiguiendo trabajar de forma cíclica en un estado cuasi-estacionario. Procesos patentados como Oleflex™, desarrollado por la empresa UOP, llevan a cabo el proceso de deshidrogenación diferenciando tres secciones: la sección de reacción, la sección de recuperación del producto y la sección de regeneración del catalizador, estando compuesta la sección de reacción por cuatro reactores de flujo radial [20]. Otro procesos, como el “*STeam Active Reforming (STAR)*”, patentado y desarrollado por *Phillips* y adquirido por *Uhde* o el proceso “*propane-to-propylene*” desarrollado por *Linde* en colaboración con *BASF* y *Statoil* trabajan con tecnologías similares o empleando sistemas de co-alimentación de propano e hidrógeno para la reducción de la formación de coque. En este último caso se obtendrían unos rendimientos del proceso menores a costa de un mayor tiempo de operación. Si bien los datos disponibles son escasos, se estima que estos procesos logran alcanzar conversiones netas de propano en torno al 20-25% con selectividades a propileno próximas al 85-90%.

Para solventar los problemas de desactivación del catalizador, en el presente estudio se trabaja con el RLFDZ y con el complemento de membranas permeoselectivas al hidrógeno para aumentar el rendimiento global del proceso, empleando Pt-Sn/MgAl₂O₄ como catalizador para reducir la formación de reacciones secundarias.

En el anterior estudio ya se empleó esta conjunción tecnológica [8], estando la novedad del presente estudio en el empleo de nuevas membranas más resistentes. El RLFDZ presenta la ventaja de poder trabajar en continuo en un mismo dispositivo físico para procesos industriales que necesitan de otros recursos auxiliares para operar de forma pseudo-continua [21,22]. Por otro lado, el catalizador basado en Pt (0,3%wt) y Sn (0,3%wt) y soportado sobre la espinela de MgAl₂O₄ es idóneo para la deshidrogenación de alcanos al demostrarse que su baja acidez aporta una menor formación de residuos carbonosos respecto a otros catalizadores soportados sobre alúmina [6]. Por su parte, el reactor de membrana acoplado al RLFDZ también ha sido empleado para la deshidrogenación de propano empleando catalizadores de Pt-Sn/γ-Al₂O₃ y Pt-Sn/MgAl₂O₄ [4,7,8], donde quedaron patentes las limitaciones que éstas poseen al incorporarse al RLFDZ.

Conociendo la tecnología del proceso y las limitaciones de las membranas, en el presente estudio se apuesta por desarrollar el proceso de deshidrogenación catalítica de propano en el complejo reactor multifuncional, diseñado para el anterior estudio (Figura II.4), y empleando membranas de fibra hueca de Pd/Ag, de mayor resistencia química que las membranas de paladio, y membranas comerciales (“*Rebresearch*”). Según las membranas empleadas, la configuración del RLFDZ debe ser diferente (Figura II.5). Las membranas de fibra hueca deben encontrarse protegidas por una carcasa para evitar la erosión del lecho catalítico con su consecuente deterioro, mientras que las comerciales, de gran resistencia mecánica, pueden ser introducidas directamente dentro del lecho catalítico.

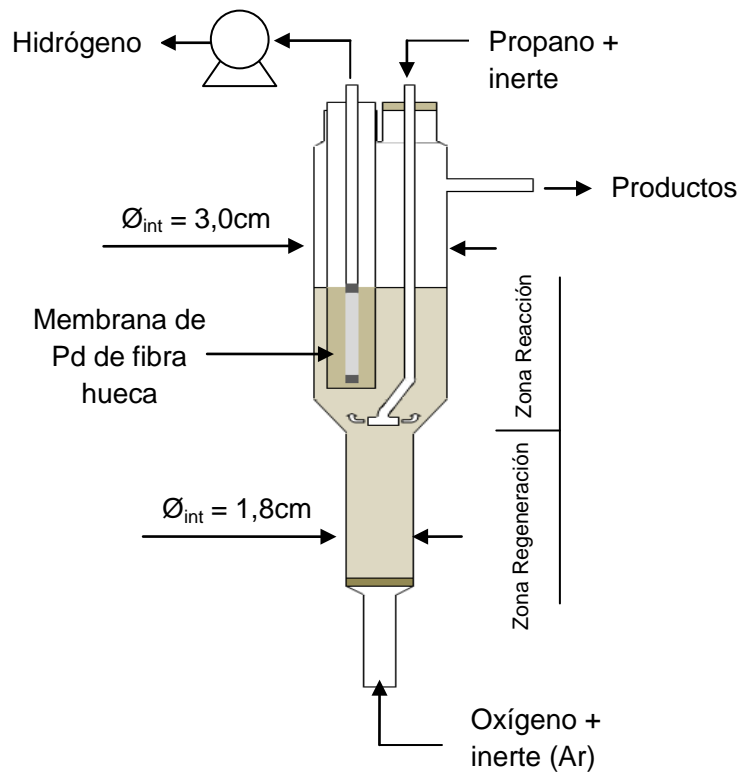


Figura II.4 Esquema del RLFZD + Membrana de fibra hueca de Pd.

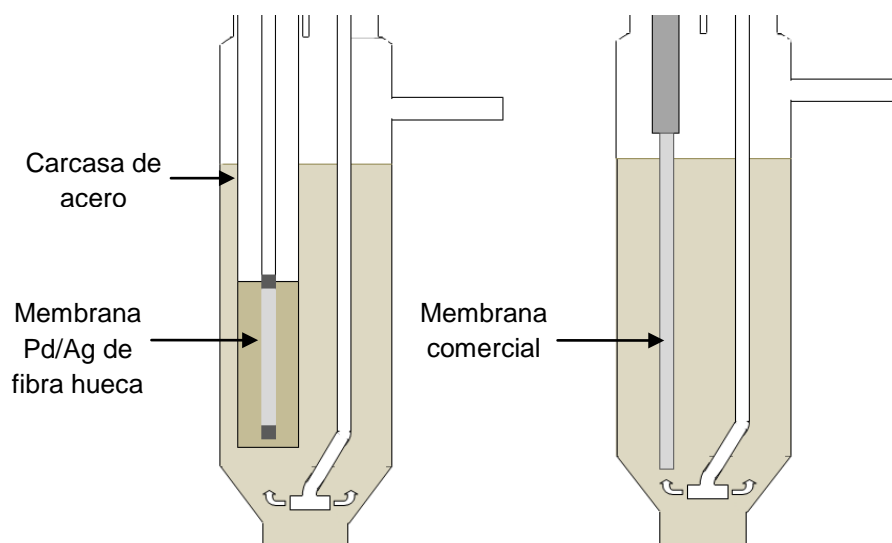


Figura II.5 Configuración del RLFZD en función de la membrana empleada. Izquierda: membrana de fibra hueca; derecha: membrana comercial.

Al tratarse de un reactor de lecho fluidizado, donde hay una continua transferencia de materia, es posible generar dos atmósferas de diferente naturaleza si se alimenta reactivo y agente oxidante en dos puntos diferentes del reactor. El agente oxidante (introducido en la zona inferior) elimina por combustión el coque depositado sobre el catalizador durante la reacción que tiene lugar en la zona superior. En este caso es muy importante optimizar la cantidad de oxidante introducida para estabilizar el sistema [8]. Por

la zona intermedia se alimenta el propano, teniendo lugar la reacción de deshidrogenación en la parte superior del lecho. En ella se encuentra la membrana, que en el caso de la de fibra hueca se encuentra alojada dentro de una carcasa de acero poroso (40 μ m de luz de malla) de 1,1 cm de diámetro externo. El vacío aplicado al interior de la membrana permite retirar H₂ de forma selectiva del lecho, desplazando el equilibrio termodinámico hacia la formación de más productos. Esto provoca una mayor coquización del catalizador, pero la presencia de la atmósfera oxidante en la zona inferior posibilita mantener constantes las condiciones de operación (las dimensiones del reactor se especifican en el *Anexo A*). Por otro lado, el hecho de que la sección transversal de la zona de regeneración sea menor, permite trabajar con un menor caudal de gas para mantener fluidizado el lecho. Esto se debe a que el caudal de agente oxidante necesario para regenerar el catalizador es pequeño, posibilitando un mayor tiempo de reacción del propano en el lecho catalítico.

Las membranas de fibra hueca de Pd/Ag (Figura II.6.a) fueron suministradas por el grupo de investigación del Dr. K. Li del *Imperial College, London (UK)*. Éstas son selectivas al H₂ por la acción del Pd [13], depositado sobre la estructura simétrica de γ -Al₂O₃ de fibra hueca según el procedimiento descrito en el "*Anexo B: membranas de Pd/Ag. Síntesis, propiedades y caracterización*". Por otro lado, la membrana comercial de Pd/Ag de gran resistencia mecánica fue adquirida a la empresa estadounidense "*Rebresearch*", cuyas especificaciones también quedan expuestas en el Anexo B (Figura II.6.b).

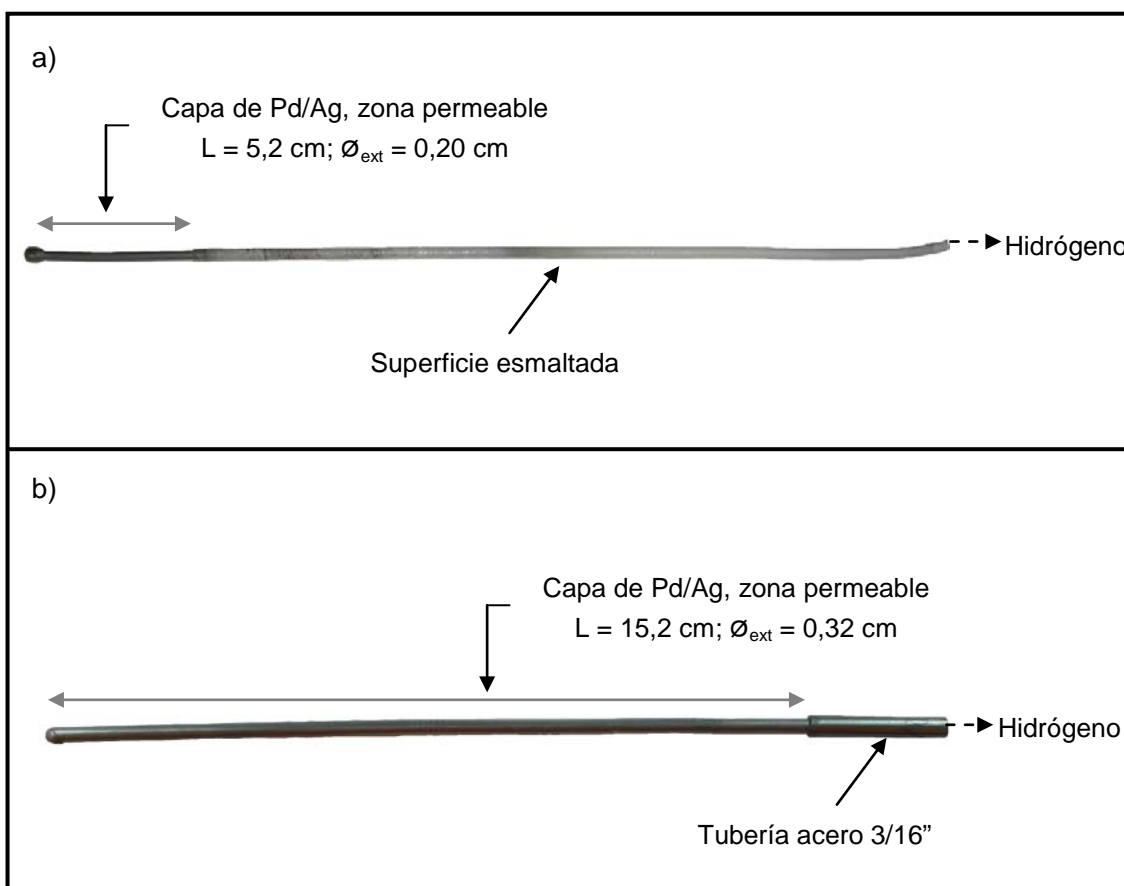


Figura II.6 Esquema de las membranas de empleadas para el estudio. Figura a: membrana de fibra hueca; Figura b: membrana comercial

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1) Montaje de la instalación:

La planta experimental empleada para la realización del presente estudio se refleja en el esquema que representa la Figura III.1

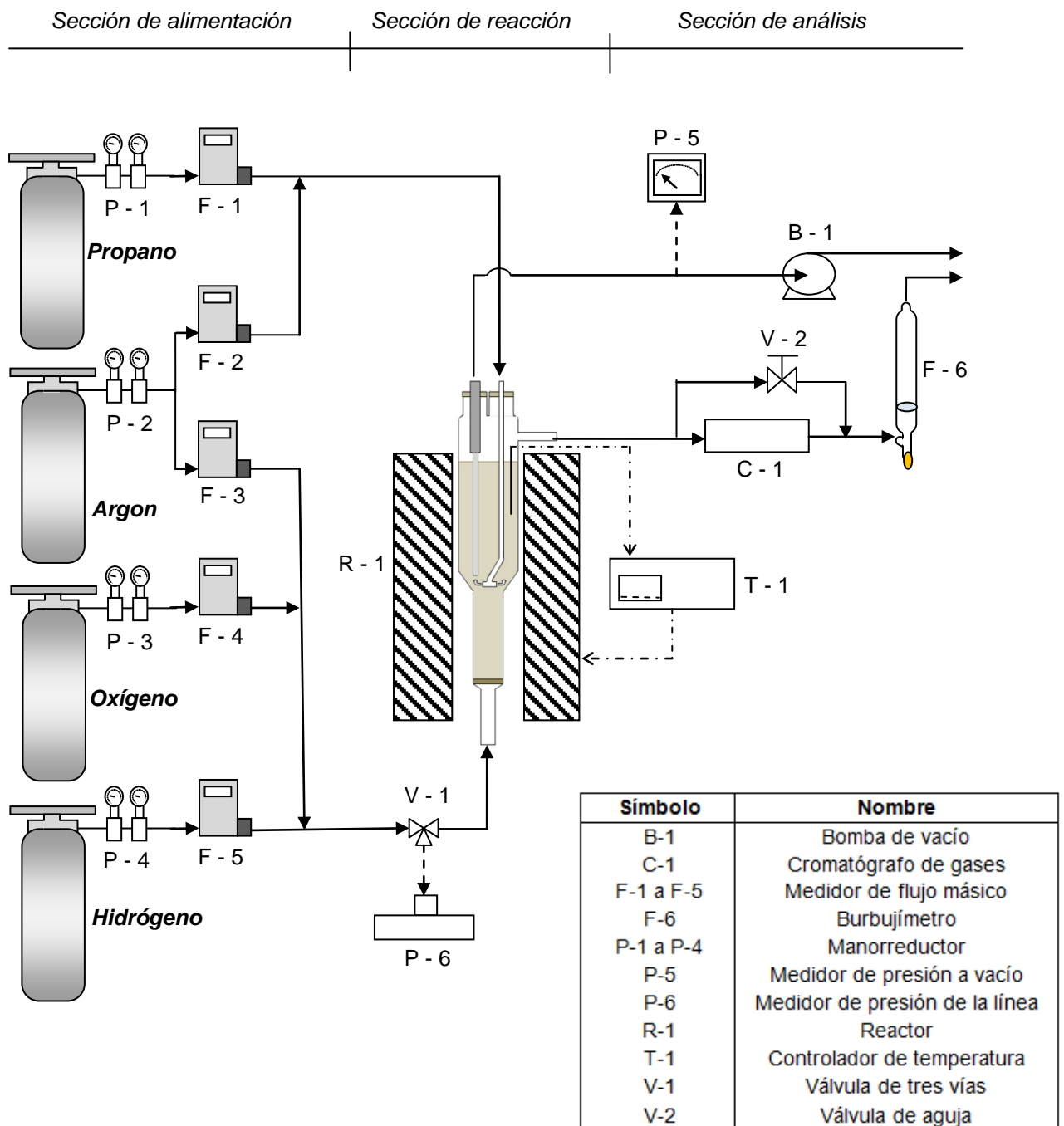


Figura III.1 Esquema del sistema experimental

Con el objetivo de controlar la presión y el flujo de alimentación de cada uno de los gases empleados en el proceso (C_3H_8 , Ar, H_2 y O_2), todas las líneas de la sección de la alimentación poseen su manorreductor y medidor de flujo másico correspondiente. Además, la presión del sistema se controla a través del transductor de presión situado a la entrada del reactor. Este reactor está fabricado en cuarzo y se encuentra alojado dentro de un horno eléctrico que controla la temperatura mediante un lazo de control constituido por un termopar en contacto con el lecho y alojado en una vaina de temperatura, controlador de temperatura y resistencias eléctricas. Los gases de salida del reactor son analizados, previa calibración, en un cromatógrafo μ -GC, forzando la entrada de éstos gases con una válvula de aguja situada justo detrás de la entrada del cromatógrafo. El caudal de salida es medido en un burbujímetro. La bomba de vacío conectada a la membrana permite retirar el hidrógeno de la zona de reacción, pudiendo medir la presión de esta línea con un medidor de presión a vacío. Todas las conexiones se han realizado empleando tuberías de nylon y uniones rápidas. Para una descripción detallada de los equipos consultar el *Anexo C: "Equipos de la instalación y reactivos"*, mientras que las calibraciones de los medidores y cromatógrafo se pueden consultar en el *Anexo D: "Calibración de equipos"*.

III.2) Síntesis y caracterización del catalizador:

Para llevar a cabo la síntesis del catalizador de $Pt-Sn/MgAl_2O_4$ se ha seguido minuciosamente el método de co-precipitación descrito en la bibliografía [8,23] (ver *Anexo E: "Síntesis de catalizador y propiedades catalíticas"* para una descripción detallada del procedimiento). También se ha realizado la caracterización del soporte de $MgAl_2O_4$ mediante un análisis XRD para corroborar que el producto obtenido tenía estructura de espinela, además de un análisis BET para conocer su superficie específica. La descripción de los métodos de ensayos y los resultados obtenidos se detallan en el "*Anexo F*" relativo a caracterización del sólido.

Posteriormente se ha realizado un estudio fluidodinámico del catalizador para determinar su velocidad de mínima fluidización, u_{mf} (ver "*Anexo F: Caracterización del catalizador*"). Con este ensayo ha sido posible conocer el caudal de gas necesario para asegurar una buena transferencia de sólido entre zonas dentro del reactor. Con el fin de alcanzar unas propiedades catalíticas estables y reproducibles durante reacción, el catalizador se ha sometido, posteriormente, a varios ciclos de reducción-reacción-regeneración. En el "*Anexo E*" se detalla en qué consisten estos ciclos, condiciones empleadas y resultados obtenidos.

III.3 Reacción: Deshidrogenación de propano:

Previo a la parte experimental, es muy importante realizar una planificación de los experimentos que deben llevarse a cabo para obtener un estudio completo del proceso de deshidrogenación. Para ello se han tenido en cuenta una serie de consideraciones:

- La composición de propano en la alimentación va a variar entre el 30 y el 70% del caudal total de gas a la entrada, independientemente de tratarse de un RLF convencional (dilución con Ar) o de un RLFDZ (dilución con mezcla Ar- O_2).

- El caudal total empleado en todos los experimentos es el mismo, independientemente de que se trate de un RLF o RLFDZ. Para ello se ha establecido una velocidad reducida ($u_r = u_{gas}/u_{mf}$) tal que se asegure una buena fluidización en todos los puntos del lecho.
- El peso de catalizador empleado en cada serie de experimentos se mantiene invariable. Esto permite que la relación de alturas de lecho de catalizador entre la zona de reacción y regeneración ($W_{cat,react}/W_{cat,reg}$) en el RLFDZ sea constante.
- La deshidrogenación de propano viene limitada por el equilibrio termodinámico. Es por ello que se debe trabajar a elevadas temperaturas para alcanzar conversiones aceptables.
- La temperatura de reacción no puede ser muy elevada, ya que puede producirse la sinterización de los componentes activos del catalizador. Además, la temperatura de operación también se encuentra condicionada por el uso de las membranas, que pueden llegar a deteriorarse a muy altas temperaturas.

Tras analizar las condiciones deseables de trabajo, y teniendo presentes las limitaciones del sistema, se establecieron las condiciones de operación de la Tabla III.1 para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación:

Tabla III.1 Resumen de valores de las variables de operación

	RLFDZ convencional	RLFDZ	RLFDZ+M
$T_{reacción}$ (°C)	500 - 575	500 - 575	500 - 575
$Q_{Total,0}$ (cm ³ /min)	162	162	162
C_3H_8 , alimentación (%)	50	30-70	30-70
$W_{catalizador}$ (g)	70	70	70
$W_{cat}/Q_{C_3H_8,0}$ (Kg·s/cm ³)	0,052	0,086-0,037	0,086-0,037
$u_{r,react}$ (-)	1,75	1,75	1,75
$u_{r,reg}$ (-)	2,50	2,50	2,50
$O_{2,0}$ (%)	-	1-5	1-5

Los resultados del proceso de deshidrogenación de propano se presentan a través de la conversión de propano, selectividad a propileno y rendimiento global a propileno a partir de la composición de gases de salida del reactor (ver ejemplo del *Anexo G: "Cálculos"*).

En un primer lugar se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación catalítica de propano en un RLFDZ con ausencia de oxígeno, convirtiéndolo así en un reactor de lecho fluidizado (RLF) convencional. De esta forma se consigue reducir el error de resultados por el cambio de reactor y se posibilita conocer la desactivación del catalizador por formación de coque, además de analizar la influencia de la temperatura sobre la cantidad de coque formada y la pendiente de la desactivación del catalizador. Posteriormente, se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación en el RLFDZ empleando las condiciones óptimas de operación estudiadas en el trabajo previo [8]. En este caso el estudio se va a realizar barriendo las temperaturas de reacción comprendidas entre 500 y 575°C. A continuación se va a llevar a cabo la reacción en el RLFDZ + Membrana bajo las mismas condiciones

de operación que en el RLFZ a las diferentes temperaturas de reacción y así poder realizar una comparativa entre los diferentes reactores empleados. Finalmente se va a realizar una nueva tanda de experimentos en el RLFZ y en el RLFZ + Membrana variando la relación $W_{cat}/Q_{C_3H_8,0}$ a través de una variación del porcentaje de propano en la alimentación, con el objetivo de ver la influencia que tiene esta variable en el proceso. Por último, se ha realizado un nuevo experimento a 550°C con el objetivo de demostrar la reproducibilidad de los resultados obtenidos durante la fase experimental. En la Tabla III.2 se recogen los experimentos realizados.

Tabla III.2 Relación de experimentos realizados

Serie	Temperatura de reacción (°C)	% O ₂ entrada	% C ₃ H ₈ entrada	ΔP membrana (bar)
Reacción en el RLFZ reconvertido en convencional				
RLF.1	500	-	50	-
RLF.2	525	-	50	-
RLF.3	550	-	50	-
RLF.4	575	-	50	-
Reacción en el RLFZ				
RLFZ.1 *	550	3	50	-
RLFZ.2 a RLFZ.5	500-575	Óptimo	50	-
RLFZ.6	550	2,5	30	-
RLFZ.7	550	3,5	70	-
RLFZ.8 **	550	3	50	-
Reacción en el RLFZ + Membrana				
RLFZ+M.1*	550	3	50	1,1
RLFZ+M.2 a RLFZ+M.5	500-575	Óptimo***	50	1,1
RLFZ+M.6	550	2,5	30	1,1
RLFZ+M.7	550	3,5	70	1,1
RLFZ+M.8 **	550	3	50	1,1

(*) Incidencias ocurridas con el sistema planteado para las membranas de fibra hueca, ver *Anexo H*

(**) Experimento de comprobación de reproducibilidad del sistema de operación

(***) Mismo %O₂ que el empleado para los experimentos RLFZ.2 a RLFZ.5

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo quedan expuestos todos los resultados obtenidos de forma cronológica durante el estudio realizado. En él se detalla, en primer lugar, el estudio fluidodinámico del catalizador mediante determinación de su velocidad de mínima fluidización u_{mf} , a partir del cual se establecieron las condiciones idóneas para asegurar una buena transferencia de partículas de sólido por todo el lecho catalítico. Seguidamente se presentan los ciclos de estabilización realizados al catalizador para asegurar la reproducibilidad de los datos. A continuación se presentan los resultados experimentales del RLFZ sin agente oxidante (que actúa como un RLF convencional) para comprobar cómo se desactiva el sistema a diferentes temperaturas. Luego se exponen los resultados de los experimentos a diferentes temperaturas en el RLFZ y en el RLFZ con membrana, previa caracterización de la tasa de permeación de las membranas, y realizándose una comparativa de resultados de los tres sistemas. Finalmente se exponen los resultados obtenidos en el estudio donde se modificaba la variable $W_{cat}/F_{C_3H_8,0}$, así como un experimento para comprobar la reproducibilidad de los datos. También se recoge una comparativa bibliográfica de los resultados.

IV.1) *Ensayos de fluidización:*

Una vez preparado el catalizador de deshidrogenación y con el objetivo de establecer unos caudales óptimos de operación, se ha realizado un ensayo de velocidad de mínima fluidización u_{mf} . Esta velocidad está relacionada con la ecuación de Ergun, donde la pérdida de carga del lecho se encuentra afectada por el diámetro de partícula del sólido [$\Delta P_{lecho} = f(d_p^3)$]. Por ello, cuanto menor sea el tamaño de partícula, menor será su velocidad de mínima fluidización. El ensayo de fluidización (Figura IV.1) se lleva a cabo partiendo de una disposición de lecho aflojado para evitar fenómenos de cohesión interparticular que puedan falsear los resultados dando mayores pérdidas de carga. La u_{mf} calculada a una temperatura de 550°C es 0,163 $cm^3/cm^2 \cdot s$. En el Anexo F de caracterización del catalizador queda explicada la determinación de dicha velocidad.

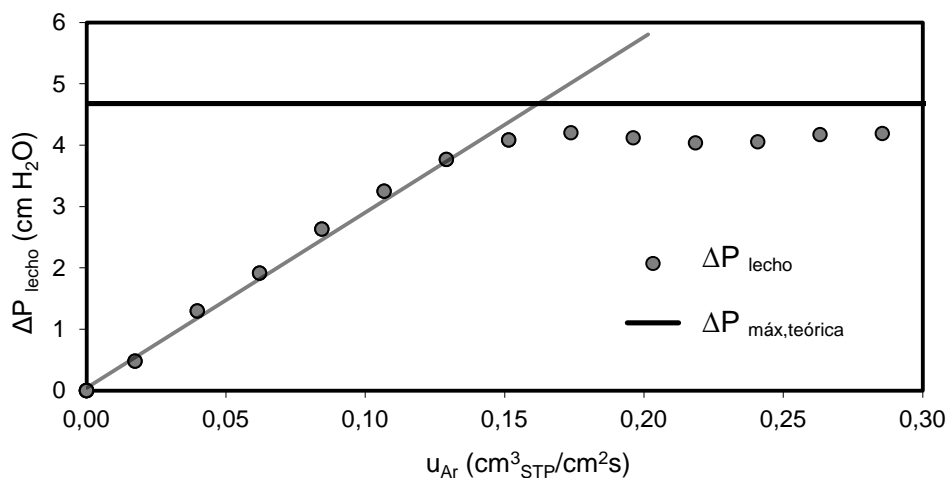


Figura IV.1 Determinación de la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}). Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄; $W_{cat}=27,6g$; $d_p=75-150\mu m$; $T=550^\circ C$; Gas de fluidización: Argon

Además, como la pérdida de carga del lecho también depende de la masa molecular del gas, se ha empleado argón para el ensayo de fluidización por tener una masa molecular de orden parecida al propano y al oxígeno y, además, por ser el gas a emplear para la dilución de reactivos en reacción.

IV.2) Estabilización del catalizador:

En todo proceso catalítico es importante asegurar la reproducibilidad de los resultados. Para ello, previo paso a los experimentos diseñados para el estudio, hay que realizar una serie de ciclos de reacción en condiciones exigentes para estabilizar las propiedades del catalizador, asegurando así un comportamiento reproducible posterior.

Para el catalizador preparado se han realizado sucesivos ciclos de estabilización (consistentes en ciclos de reducción-reacción-regeneración del catalizador) en un reactor de lecho fluidizado convencional hasta obtener dos ciclos consecutivos con resultados similares, tal y como se aprecia en la Figura IV.2. Para conocer en qué consisten estos ciclos y cuáles son las condiciones concretas de cada etapa consultar el *Anexo E*.

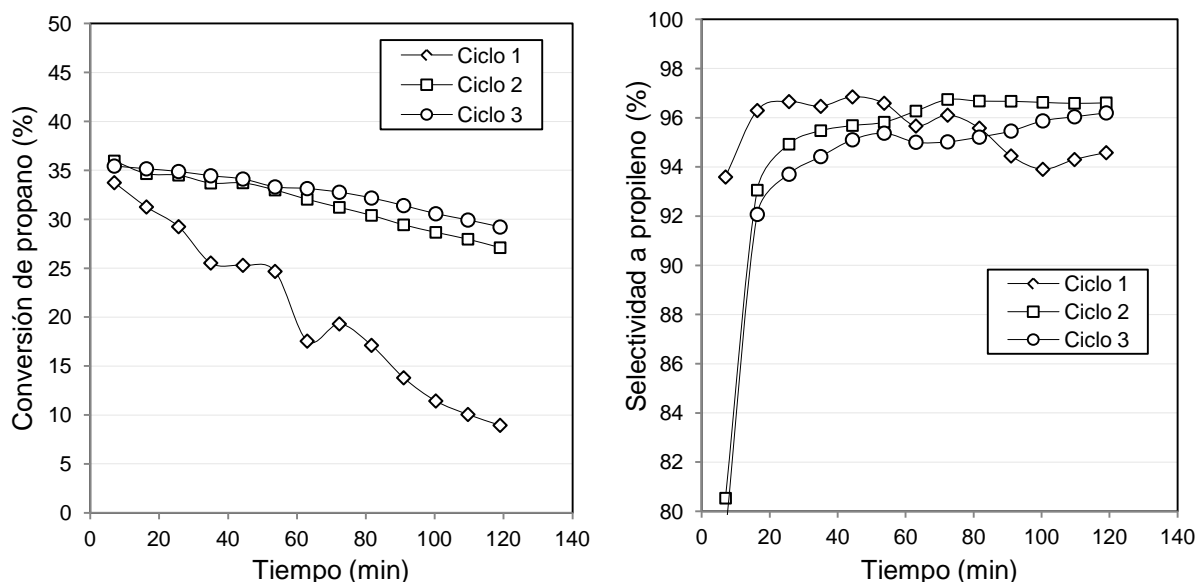


Figura IV.2. Conversión de C_3H_8 (izquierda) y selectividad a C_3H_6 (derecha) en ciclos consecutivos de estabilización. Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu m$; $W_{cat}=46g$; $u_r=3$; $T=550^\circ C$

De la Figura IV.2 se observa la existencia de un importante salto en el rendimiento del catalizador entre el primer ciclo y los sucesivos. Este hecho está asociado con la estabilización requerida para el catalizador. Como los resultados de los ciclos sucesivos dos y tres son muy semejantes, se decide que el catalizador ha adquirido un comportamiento reproducible para los siguientes experimentos.

Además, estos ciclos de estabilización permiten demostrar cómo, trabajando en un reactor de lecho fluidizado convencional, se produce la desactivación del catalizador por formación de coque sobre su superficie, imposibilitando alcanzar un rendimiento estable de operación.

Gracias a los equipos disponibles, es posible cuantificar la cantidad de coque formada durante la reacción a través del seguimiento in-situ del CO_2 formado en la regeneración del catalizador (Figura IV.3). Si la combustión del coque es completa (exceso de O_2), los moles de CO_2 formados equivalen a los moles de coque quemados. Por tanto, el área bajo la curva de la Figura IV.3 permite obtener la cantidad de coque depositada en cada reacción de los ciclos y que queda reflejada en la Tabla IV.1. Por otro lado, también es posible estimar el cierre del balance al carbono global tras cada ciclo de estabilización.

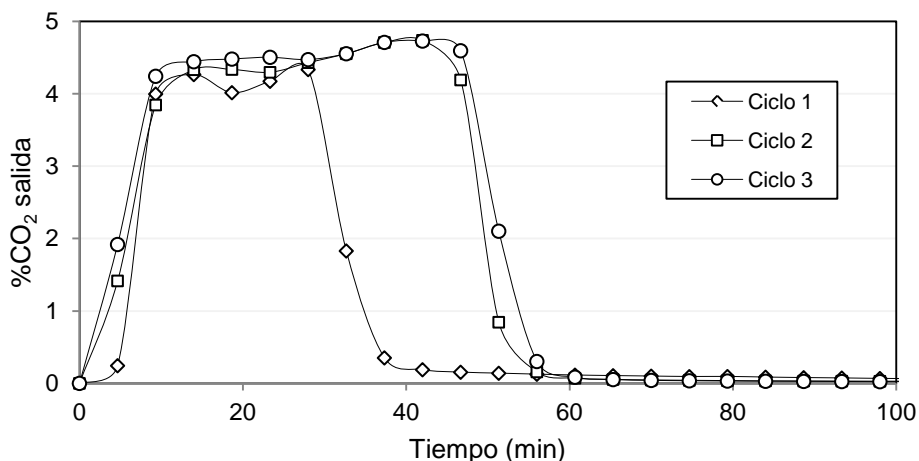


Figura IV.3 Análisis del coque formado en reacción por medida de CO_2 producido en su posterior combustión. Pt-Sn/ MgAl_2O_4 ; $d_p=75\text{-}150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=46\text{g}$; $u_r=3$

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

Nº Ciclo	Coque producido (g)	mg Coque / g Catalizador	Cierre del balance al C (%)
1	0,17	3,60	96.7
2	0,18	3,91	96.4
3	0,20	4,30	97.4

IV.3) Reacción en el RLFDZ sin agente oxidante. RLFDZ convencional:

Con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura de reacción en la desactivación del catalizador, se llevan a cabo diferentes experimentos en el RLFDZ sin aporte de agente oxidante en regeneración. De esta forma el reactor se comporta como un reactor de lecho fluidizado convencional, evitando en la comparativa de resultados el error asociado al cambio de reactor. Además, empleando esta configuración del reactor se facilita emplear la misma masa de catalizador y los mismos caudales de entrada al reactor para toda la parte experimental del estudio.

Los resultados obtenidos durante esta tanda experimental (Figura IV.4) se expresan en forma de conversión de propano y selectividad a propileno en función de la temperatura de reacción (ver Anexo G: "cálculos"). Se observa como una mayor temperatura de reacción favorece la obtención de una mayor conversión de propano a costa de una menor selectividad a propileno. Esto es debido a que las reacciones secundarias, como la de craqueo o formación de coque, se ven favorecidas a mayores temperaturas. De los

resultados también se observa cómo es imposible trabajar en continuo con un proceso de deshidrogenación catalítica de propano en un reactor de lecho fluidizado convencional, pues la desactivación del catalizador por formación de coque hace necesaria su posterior regeneración, necesitando de un proceso discontinuo o semi-continuo. Hay que mencionar que a la hora de realizar cada uno de los experimentos, el catalizador ha sido regenerado y reducido convenientemente para asegurar que el punto de partida fuera siempre el mismo (ver apartado del *Anexo E* donde se explica el tratamiento realizado al catalizador previo a reacción), siendo este hecho común para el resto de experimentos del estudio.

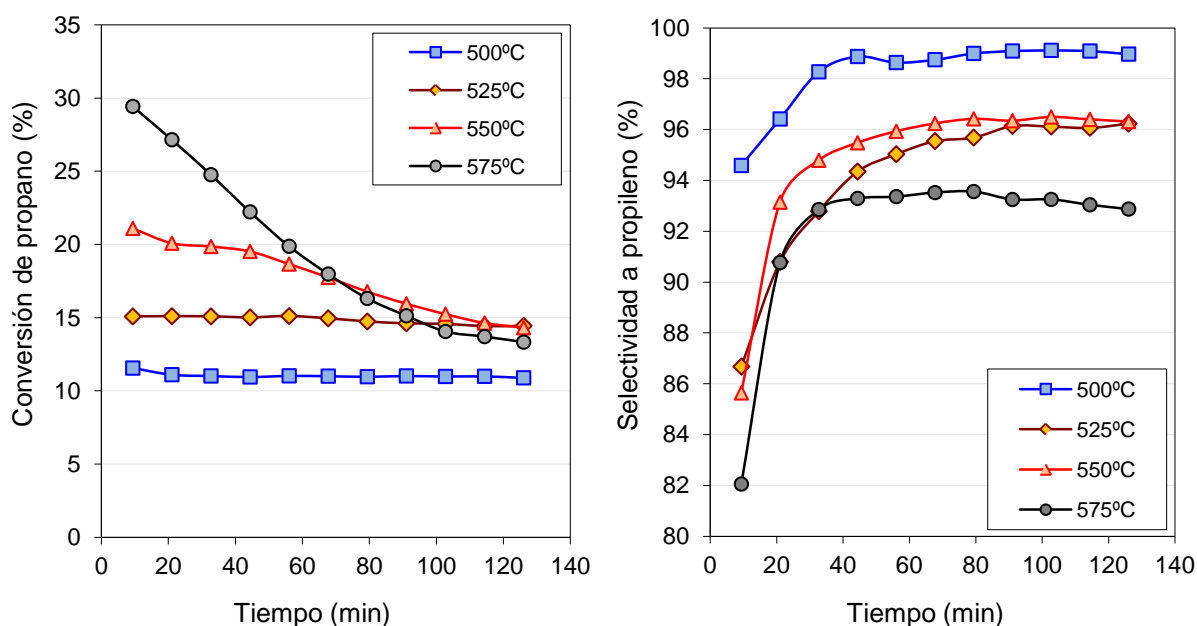


Figura IV.4 Conversión de C_3H_8 (izquierda) y selectividad a C_3H_6 (derecha) en un RLF con $Pt-Sn/MgAl_2O_4$ que actúa como un RLF convencional para diferentes temperaturas. $Pt-Sn/MgAl_2O_4$; $d_p=75-150\mu m$; $W_{cat}=70g$; $u_{r,reg}=2,5$; $u_{r,react}=1,75$; $Q_{T,in}=162mL_{STP}/min$; $C_3H_8, in=50\%$

De la Figura IV.4 se observa como la desactivación del catalizador por formación de coque es más acusada cuanto mayor es la temperatura de reacción debido a la pendiente que toma la conversión en cada experimento. Destaca también el paulatino aumento de la selectividad durante los primeros minutos de la reacción. Esto se debe a que la producción de coque se asemeja a una exponencial decreciente: se forma mucho al principio y, transcurridos unos minutos, las partículas quedan casi saturadas de coque. Es decir, el frente de propano que llega al catalizador fresco reacciona y se invierte rápidamente en deposición de coque y, por tanto, a una mayor temperatura, mayor tasa de reacción y mayor producción de coque. Es por este motivo que inicialmente la selectividad hacia propileno sea menor y vaya poco a poco en aumento.

Con el objetivo de relacionar la pérdida de actividad del catalizador con la temperatura de reacción es posible representar la pendiente de la conversión frente a la temperatura ($-dX/dt$), tal y como se representa en la Figura IV.5.

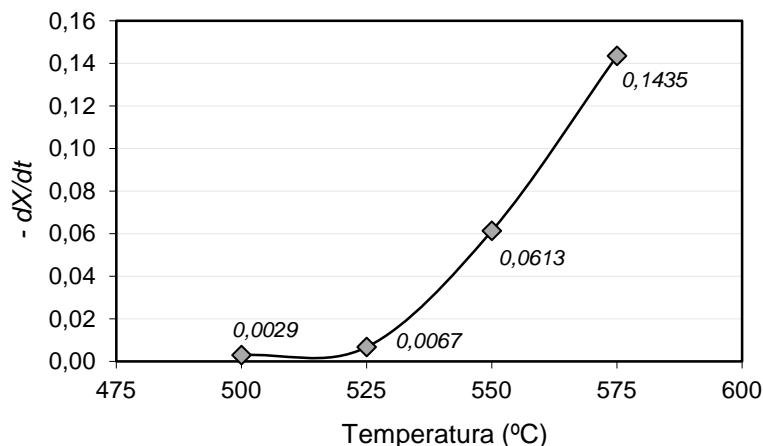


Figura IV.5 Velocidad de pérdida de conversión de propano en un RLF que actúa como un RLF convencional en función de la temperatura por deposición de coque sobre el catalizador.

Donde $[-(dX / dt)]$ representa la variación de la conversión frente al tiempo, es decir, el valor que toma la pendiente, cambiada de signo, en el ajuste lineal de todos los datos de cada experimento. Así, se puede observar como hay un aumento cuasi-exponencial de la desactivación del catalizador por formación de coque frente al aumento de la temperatura de reacción.

Como la formación de coque está favorecida a mayores temperaturas de reacción y, además, está asociado a una mayor desactivación del catalizador, con el objetivo de comprobar la relación entre la temperatura de reacción, la desactivación del catalizador y la formación de coque, se ha determinado la cantidad de materia carbonosa acumulada tras cada experimento durante la etapa de regeneración del catalizador. En las Figura IV.6 y IV.7 se observa cómo hay relación entre la cantidad de coque formada con la temperatura de reacción.

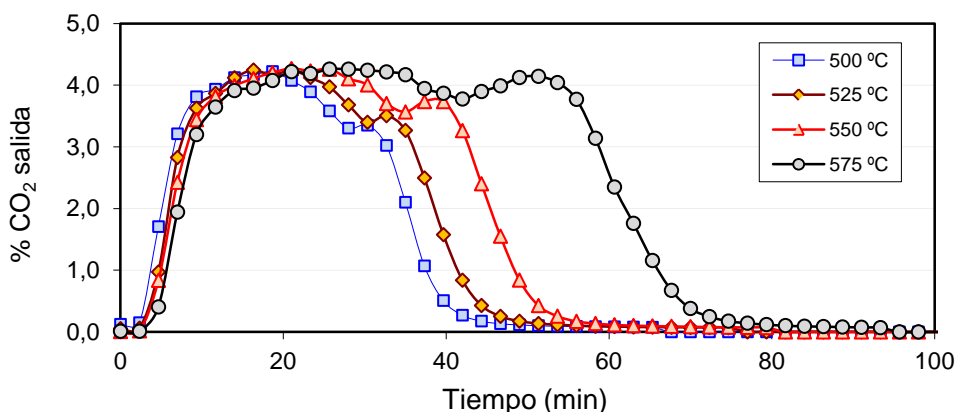


Figura IV.6 Análisis del coque formado en la reacción en el RLF que actúa como un RLF convencional a diferentes temperaturas. Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $O_{2,\text{in}}=5\%$; $T_{\text{reg}}=550^\circ\text{C}$

De la Figura IV.6 se observa como el área bajo la curva es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de reacción, asociado a una mayor formación de coque.

Al determinar la cantidad de coque formada y realizar su representación frente a la temperatura (Figura IV.7) se observa que su relación es similar a la encontrada en la representación de la desactivación del catalizador frente a la temperatura (Figura IV.5).

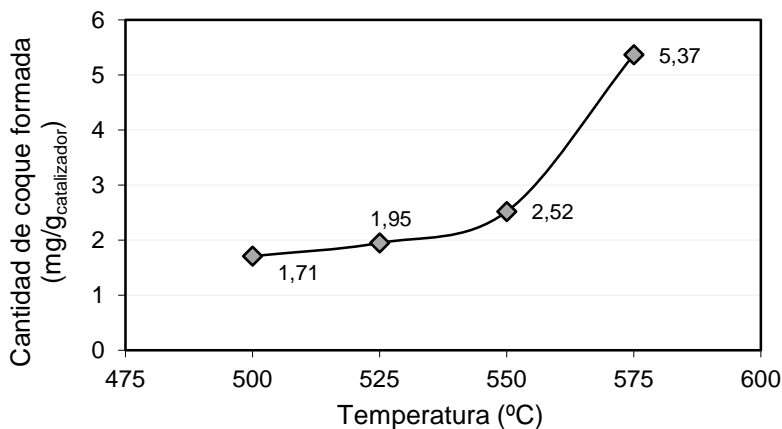


Figura IV.7 Cantidad de coque formado para diferentes temperaturas de reacción en el RLFZ que actúa como un RLF convencional. $W_{\text{cat}}=70\text{g}$

La presencia de una tendencia de tipo cuasi-exponencial permite afirmar la relación existente entre formación de coque y desactivación del catalizador y, además, ambas se encuentran fuertemente relacionadas con la temperatura de reacción. Por último, mencionar que tras analizar el balance al carbono global en cada experimento, todos poseen valores superiores al 97%.

IV.4) Reacción en el reactor multifuncional (RLFDZ y RLFZ con membrana):

Tras llevar a cabo experimentos con ausencia de agente oxidante en regeneración y haber comprobado la desactivación del catalizador, se realizaron nuevos experimentos en el reactor multifuncional. El punto de partida a la hora de operar en el RLFZ reside en la gran ventaja que ofrece este tipo de reactor respecto a los convencionales al ser posible trabajar dentro de un mismo dispositivo físico con dos atmósferas diferentes, las cuales quedan conectadas entre sí por transferencia de sólido, permitiendo llevar a cabo en continuo procesos catalíticos heterogéneos que sufren problemas de desactivación del catalizador por deposición de coque. Para estos experimentos se han establecido las condiciones óptimas que fueron determinadas en el estudio anterior [8].

En este apartado los ensayos en el RLFZ y en el RLFZ con membrana comparten protagonismo debido a la metodología empleada en los experimentos. Partiendo de una configuración de RLFZ con membrana (Figura II.4), se lleva a cabo el experimento a la temperatura de reacción establecida durante dos horas, con la concentración óptima de agente oxidante en regeneración, y sin ejercer una fuerza impulsora en la línea de vacío. En este primer caso el experimento se considera de RLFZ. Pasado este tiempo de reacción, en el cual se alcanza un estado estacionario en el proceso, se ejerce a través de la bomba de vacío la fuerza impulsora necesaria para provocar la retirada selectiva de hidrógeno del sistema. Ahora el sistema se ve modificado debido a esta retirada selectiva, provocando una variación en el rendimiento del proceso. Manteniendo la reacción durante dos horas, y sin variar las condiciones de entrada del reactor, el experimento se considera de RLFZ con membrana. Así, un experimento

completo posee una duración de cuatro horas dividido en dos experimentos relacionados entre sí, el primero en el RLFDZ y el segundo en el RLFDZ con membrana.

Como paso previo a la experimentación en el reactor multifuncional, resulta muy interesante realizar ensayos de permeación a las membranas. Mediante estos ensayos es posible relacionar el caudal permeado de hidrógeno a través de la superficie de la membrana en función de la fuerza impulsora (presión parcial) y la temperatura. De esta manera es posible estimar el caudal y el porcentaje de hidrógeno retirado en reacción. En la Figura IV.8 se muestran los resultados de estos ensayos para ambos tipos de membranas, donde $[P_{H_2}^{0,5} - P_{H_2,s}^{0,5}]$ representa la fuerza impulsora a ambos lados de la membrana. La metodología para realizar los ensayos de permeación se recoge en el Anexo B relativo a las membranas.

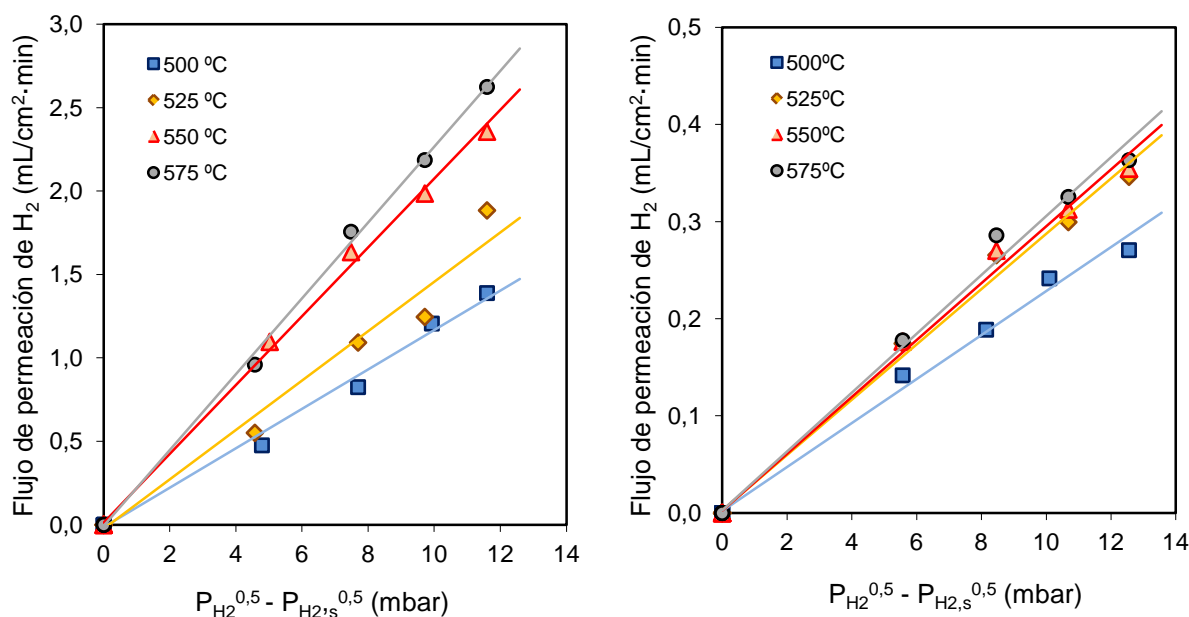


Figura IV.8 Flujos de permeación de H₂ a través de las membranas de fibra hueca (izquierda) y comercial (derecha). Gas de dilución=Argon; P_{vacío}=2mbar; A_{membrana fibra hueca}=3,2cm²; A_{membrana comercial}=15,2cm²

De la Figura IV.8 se observa como la tasa de permeación aumenta con la temperatura de trabajo y con la fuerza impulsora. Además, también se determina que las membranas de fibra hueca poseen unas tasas de permeación muy superiores a las membranas comerciales, si bien la superficie total de membrana de cada una de ellas permite que los caudales absolutos retirados presenten órdenes de magnitud similares.

Tras los ensayos de permeación se realizó la conexión membrana-reactor (proceso descrito en el Anexo B) con el objetivo de dar paso a la experimentación en el reactor multifuncional.

En primer lugar se realizó la experimentación con la membrana de fibra hueca alojada dentro de la carcasa de acero poroso. Al llevar a cabo los primeros experimentos se observó un comportamiento inesperado del sistema, pues los resultados obtenidos distaban mucho de los esperados. Tras realizar un análisis de lo sucedido se llegó a la conclusión de que la carcasa de acero presentaba una pérdida de carga tan pequeña que el caudal de gas que atravesaba el reactor lo hacía por su interior y no por el lecho catalítico. Ante esta situación se generaba un *bypass* de gas que afectaba seriamente al rendimiento del proceso e impedía la circulación del sólido entre ambas zonas del reactor.

Debido a la imposibilidad de trabajar con esta configuración de reactor y a que las membranas no pueden ser sometidas a la erosión del lecho fluidizado por su baja resistencia mecánica, no pudo llevarse a cabo una amplia experimentación en el RLFZ con membranas de fibra hueca. En el *Anexo H: "Incidencias"*, se detalla ampliamente el análisis completo de lo sucedido y que propició no realizar los experimentos propuestos.

Tras la incidencia ocurrida con la membrana de fibra hueca de Pd/Ag se realizó la experimentación con la membrana comercial permeoselectiva al hidrógeno. La configuración del nuevo reactor multifuncional (Figura II.5) una vez realizada la conexión membrana-reactor (*Anexo B*), solventaba cualquier posibilidad de incidencias similares, ya que estas membranas comerciales poseen una gran resistencia mecánica, capaz de soportar la erosión del lecho fluidizado.

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas de reacción con el reactor multifuncional con dos claros objetivos: a) comprobar la funcionalidad del RLFZ mediante la estabilidad del proceso para todas las temperaturas de trabajo, y b) evaluar qué mejora aporta la configuración de reactor de membrana al reactor multifuncional a través del desplazamiento de la reacción por la retirada selectiva del hidrógeno, producto de la reacción principal de deshidrogenación (la teoría de los reactores de membrana queda explicada en profundidad en el *Anexo A*). Los resultados expuestos en las Figuras IV.9 y IV.10 muestran resultados obtenidos con el RLFZ y el RLFZ con membrana. La configuración de RLFZ se corresponde con las dos primeras horas de reacción, mientras que la de RLFZ con membrana con los dos últimas, donde la línea verde introducida en las figuras permite identificar ambas configuraciones de reacción. Para cada experimento el porcentaje de oxígeno introducido en la zona inferior se corresponde con el óptimo de cada temperatura de reacción [8] y que se muestra en la Tabla IV.2

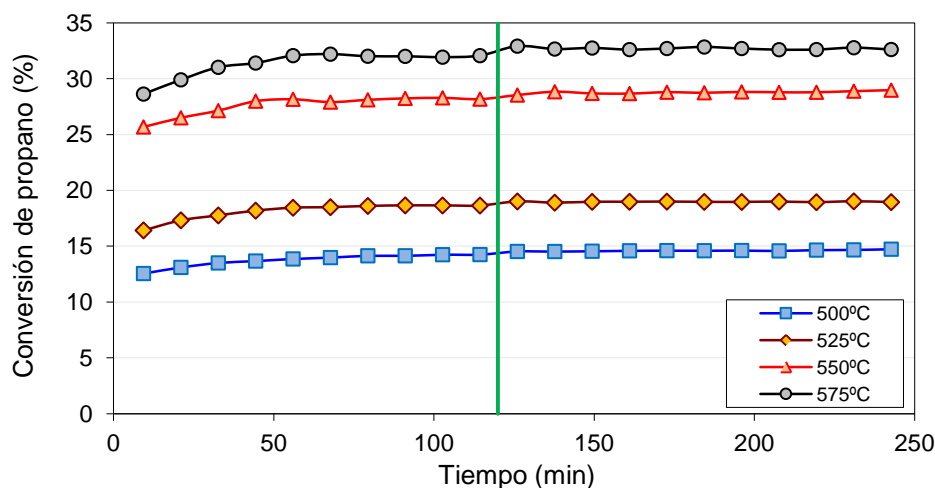


Figura IV.9. Conversión de propano en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (dos últimas horas). Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}=50\%$; $\text{O}_2, \text{in}=\text{Óptimo}$ $P_{\text{vacío, RLFZ con membrana}} = 1\text{mbar}$

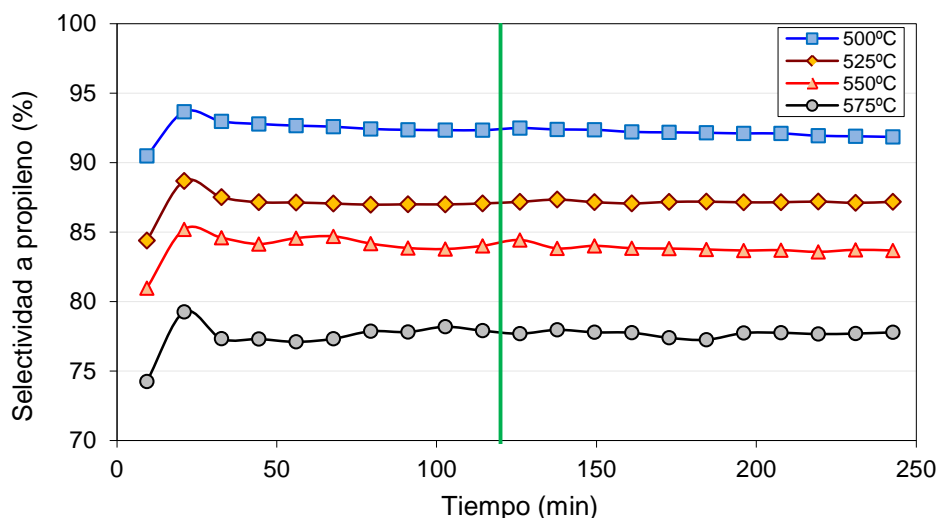


Figura IV.10. Selectividad a propileno en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (dos últimas horas). Pt-Sn/MgAl₂O₄; d_p=75-150μm; W_{cat}=70g; u_{r,reg}=2,5; u_{r,react}=1,75; Q_{T,in}=162mL_{STP}/min; C₃H_{8,in}=50%; O_{2,in}=Óptimo P_{vacío}, RLFZ con membrana = 1mbar

Tabla IV.2. Óptimo de oxígeno para cada temperatura de reacción

Temperatura (°C)	Óptimo de oxígeno en regeneración (%)
500	1
525	2
550	3
575	5

En la Figura IV.9 destaca como, tras una hora de reacción, el sistema alcanza una conversión estable en el tiempo. Esto es debido a la posibilidad de regenerar el catalizador en continuo gracias al RLFZ, siendo una característica que no poseen los reactores tradicionales. Además, se ha comprobado con anterioridad (Figura IV.4) que si no se introduce oxígeno por la zona inferior del reactor existe una clara desactivación del mismo y pérdida continua de rendimiento. Una vez alcanzado uno de los objetivos propuestos en estos experimentos, y transcurridas las dos horas de reacción, se ejerce una fuerza impulsora a ambos lados de la membrana (presión parcial) que modifica el estado estacionario alcanzado. Como se observa en la Figura IV.9 existe un salto positivo en la conversión debido al desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción hacia una mayor formación de productos. Además, la selectividad del sistema se mantiene prácticamente constante tras esta variación en la configuración (Figura IV.10), por lo que se ha logrado aumentar el rendimiento global del proceso. Destaca también como el rendimiento del proceso no ha sufrido desactivación por deposición de coque, debido a que el RLFZ consigue eliminar el problema que lleva asociado el reactor de membrana en este tipo de reacciones, que sería una mayor formación de materia carbonosa.

Así, tras esta tanda de experimentos se han conseguido dos claros objetivos marcados para el estudio, como eran alcanzar la estabilidad en el RLFZ y aumentar el rendimiento global del proceso por la incorporación de membranas al reactor manteniendo la estabilidad del mismo.

A partir de los resultados obtenidos es posible evaluar la mejora relativa de rendimiento alcanzada para cada temperatura de reacción. Para ello se establece el rendimiento promedio obtenido con el RLFZ a cada temperatura de reacción tras estabilizarse el sistema, y se evalúa frente al promedio del rendimiento obtenido durante la reacción con el RLFZ con membrana a su misma temperatura de reacción (en el Anexo G se ejemplifica este cálculo). En estos casos el rendimiento se obtiene como el producto de los promedios de conversión y selectividad de cada reacción, donde en la Figura IV.11 se observa como la mejora porcentual del rendimiento es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de reacción.

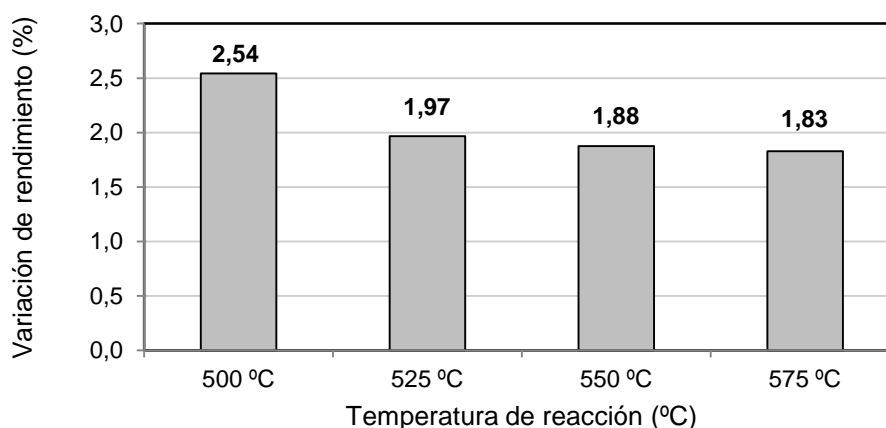


Figura IV.11 Variación relativa del rendimiento expresado como mejora de los resultados del RLFZ con membrana frente al RLFZ para diferentes temperaturas de reacción

El hecho de alcanzar rendimientos a propileno bajos permite, ante una variación absoluta del rendimiento similar para cada temperatura de reacción (desde +0,32 a 500°C hasta +0,44 a 575°C), que la variación relativa del rendimiento alcance valores mayores (Figura IV.11). Además, poseer menores conversiones conlleva una menor formación de hidrógeno, por lo que el porcentaje de hidrógeno retirado respecto al alcanzado en el RLFZ es mayor a menores temperaturas, favoreciendo nuevamente una mayor variación de rendimiento.

Tras los experimentos realizados se puede afirmar que se han obtenido por primera vez unos resultados positivos y prometedores en el RLFZ con membranas permeoselectivas al hidrógeno para diferentes temperaturas de reacción, logrando mejorar los rendimientos del proceso respecto al RLFZ y, además, manteniendo el estado estacionario del proceso. En la Figura IV.12 se muestra una comparativa de los rendimientos obtenidos en el RLFZ que actúa como un RLF convencional debido a la ausencia de agente oxidante, el RLFZ y el RLFZ con membrana para diferentes temperaturas de reacción (en el Anexo I: "Otros resultados comparativos" se muestran una comparación individual de conversión y selectividad a cada temperatura de reacción con los diferentes tipos de reactores).

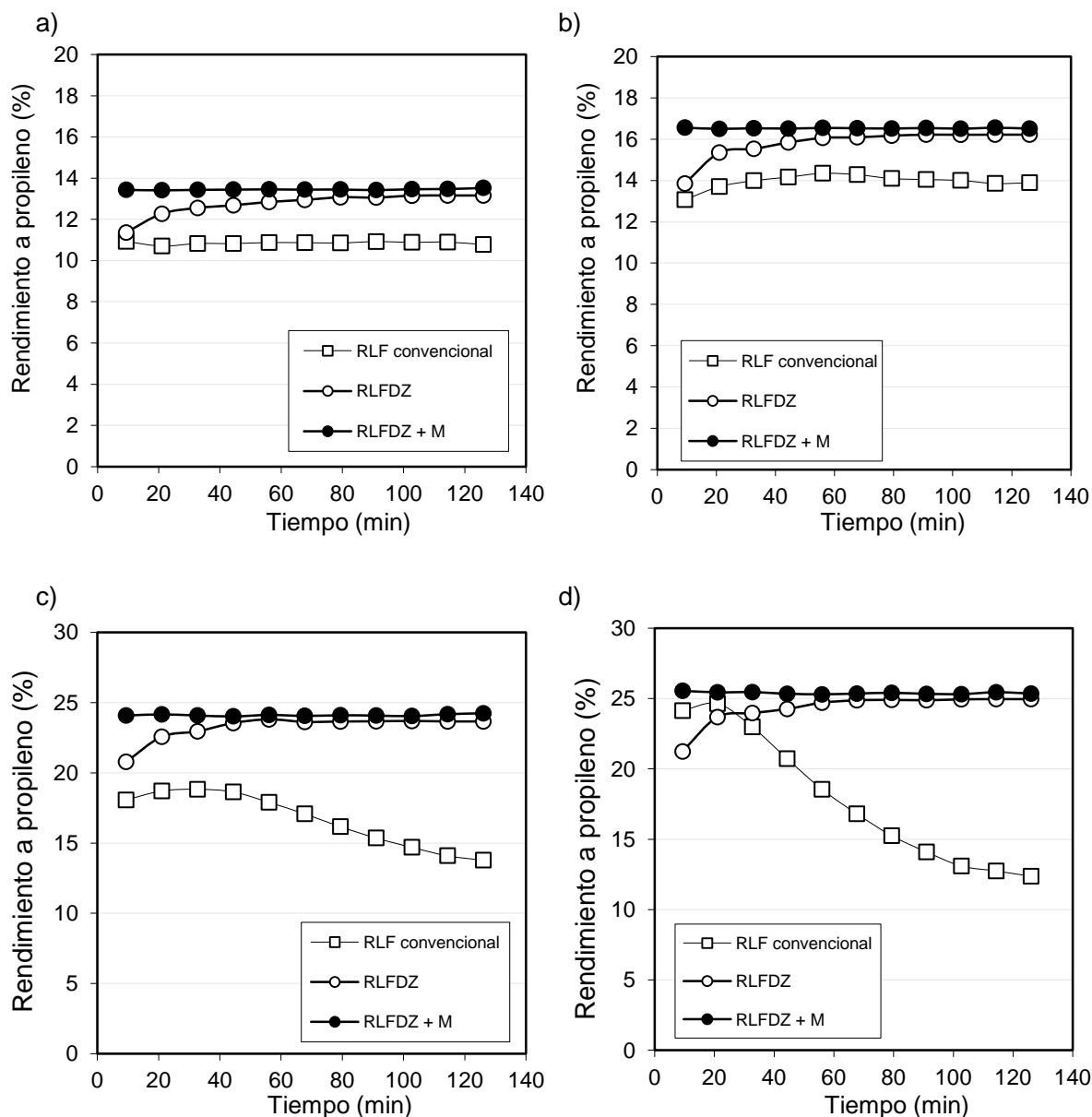


Figura IV.12. Comparativa en el rendimiento a propileno con diferentes configuraciones de reactor a varias temperaturas de reacción: a) 500°C; b) 525°C; c) 550°C; d) 575°C

De la figura IV.12 se observa como el rendimiento alcanzado es mayor cuanto mayor es la temperatura de reacción, acorde con la conversión de equilibrio de la reacción de deshidrogenación. A la hora de intentar implantar el proceso a nivel industrial es importante obtener unos rendimientos interesantes acompañados de una buena selectividad a propileno, pues ante rendimientos similares siempre va a ser preferible altas selectividades frente a altas conversiones, puesto que así hay un mejor aprovechamiento de la materia prima. Es por ello que la temperatura de trabajo idónea para la reacción de deshidrogenación sea considerada 550°C, acorde con la propuesta por varios autores [4,7,8]. Además, al trabajar a 550°C en el RLFDZ es posible acercarse a un régimen autotérmico debido al calor generado en la regeneración del catalizador, que es capaz de suplir parte de las necesidades de la reacción endotérmica de deshidrogenación de propano [8].

Con el objetivo de aumentar los rendimientos del proceso y con la necesidad de trabajar a una temperatura de reacción de 550°C se realizaron nuevos experimentos en el RLFZ con membrana. Para ello se modificó la variable $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ para analizar qué situaciones favorecen o desfavorecen las mejoras en los rendimientos con el RLFZ con membrana respecto al RLFZ. Los experimentos se diseñaron a partir de una variación del caudal de propano alimentado, manteniendo constantes la masa de catalizador y el caudal total de entrada al sistema. Así se establecía un porcentaje variable de propano sobre el caudal total de entrada (de 30 a 70%). En las Figuras IV.13 y IV.14 se muestran la conversión y selectividad de cada experimento, donde la metodología es análoga a los experimentos realizados previamente en el RLFZ y RLFZ con membrana.

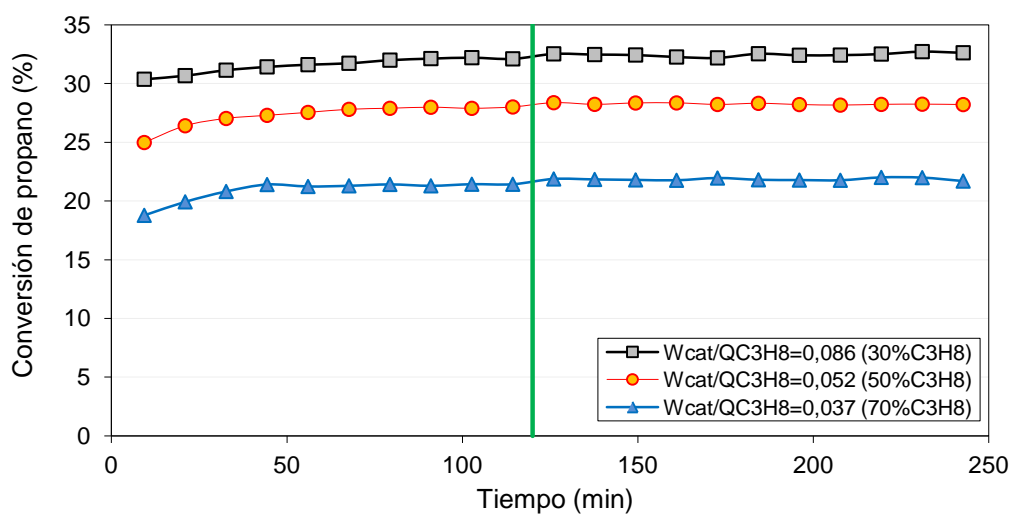


Figura IV.13. Conversión de propano en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (dos últimas horas). Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $T=550^{\circ}\text{C}$; $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,037-0,086\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$; $\text{O}_{2,\text{in}}=\text{Óptimo}$; $P_{\text{vacío,RLFDZ con membrana}}=1\text{mbar}$

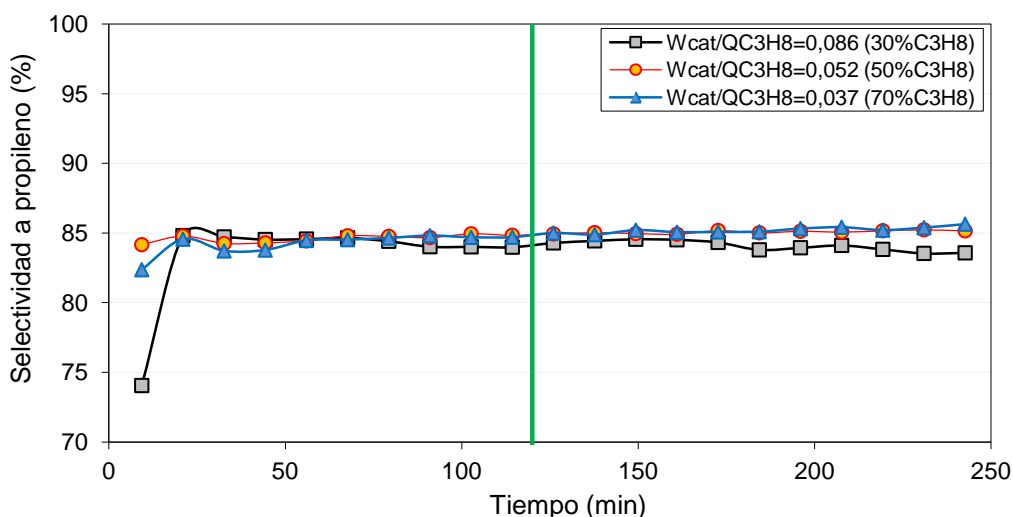


Figura IV.14. Selectividad a propileno en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (dos últimas horas). Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $T=550^{\circ}\text{C}$; $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,037-0,086\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$; $\text{O}_{2,\text{in}}=\text{Óptimo}$; $P_{\text{vacío,RLFDZ con membrana}}=1\text{mbar}$

Debido a una misma temperatura de reacción y a un porcentaje de oxígeno muy similar, la selectividad obtenida para cada experimento resulta ser prácticamente la misma. En cambio, la conversión de propano aumenta al aumentar el ratio $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$. Esto está relacionado a que, para una misma masa de lecho, tener unos caudales de entrada menores de propano propicia alcanzar una mayor conversión neta frente a experimentos con un elevado porcentaje de reactivo en la entrada (en la Figura II.3 se observa como la conversión de equilibrio aumenta al disminuir el porcentaje de propano en la alimentación).

A la hora de evaluar la mejora en el rendimiento de cada experimento, en la Figura IV.15 se observa como la mayor variación relativa del rendimiento se consigue con relaciones $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ bajas. Estos resultados son lógicos debido a dos sucesos: a) el obtener conversiones menores favorece que la variabilidad relativa de los resultados sea mayor, y b) tener un caudal total de propano mayor ($W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ bajo) provoca que el caudal de hidrógeno generado por la reacción de deshidrogenación sea mayor y, para una misma temperatura, cuanto mayor es la fuerza impulsora mayor es el caudal permeado a través de la membrana permeoselectiva.

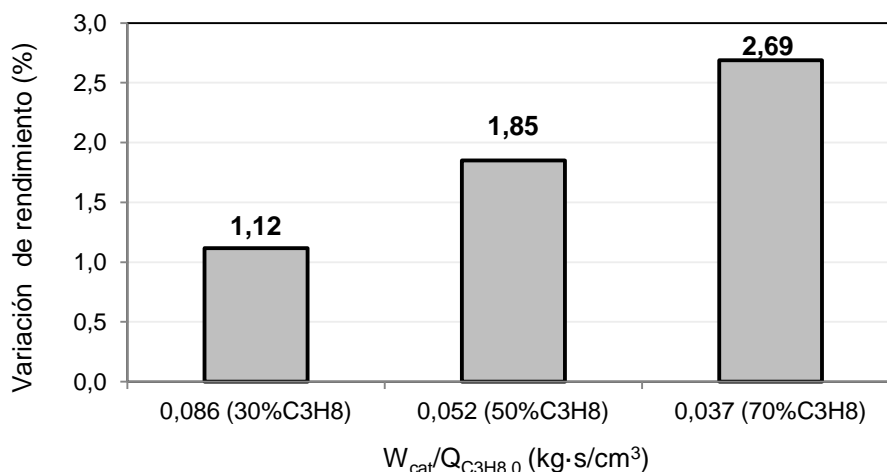


Figura IV.15 Variación relativa del rendimiento expresado como mejora de los resultados del RLFZ con membrana frente al RLFZ para diferentes valores de $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$

Además, estos resultados son acordes a la variación absoluta del rendimiento registrada en cada experimento (+0,30; +0,44; +0,49 para un $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ 0,086; 0,052; 0,037 respectivamente), hecho que refuerza la tendencia de la variación relativa de la Figura IV.15.

Con estos experimentos se han evaluado las necesidades futuras para seguir mejorando el proceso de deshidrogenación catalítica de propano en el RLFZ con membrana. A tenor de los resultados obtenidos se pueden proponer dos puntos de actuación preferentes para lograr esta mejora de rendimientos: a) realizar un nuevo diseño de RLFZ con membrana que permita trabajar con unos caudales de alimentación muy bajos para que la cantidad de hidrógeno retirada a través de la membrana sea porcentualmente muy elevada respecto a la lograda en el RLFZ y, b) para una configuración de RLFZ similar a la del estudio obtener un módulo de membranas permeoselectivas al hidrógeno que permita que el caudal retirado sea mayor y, por lo tanto, tener un mayor desplazamiento del equilibrio de reacción.

Por último mencionar que se han realizado dos experimentos no consecutivos en idénticas condiciones (550°C y 50% C₃H₈) que han dado resultados prácticamente idénticos, asegurando la reproducibilidad de los datos, tal y como se aprecia en la Figura IV.16 donde queda registrado el rendimiento de cada reacción.

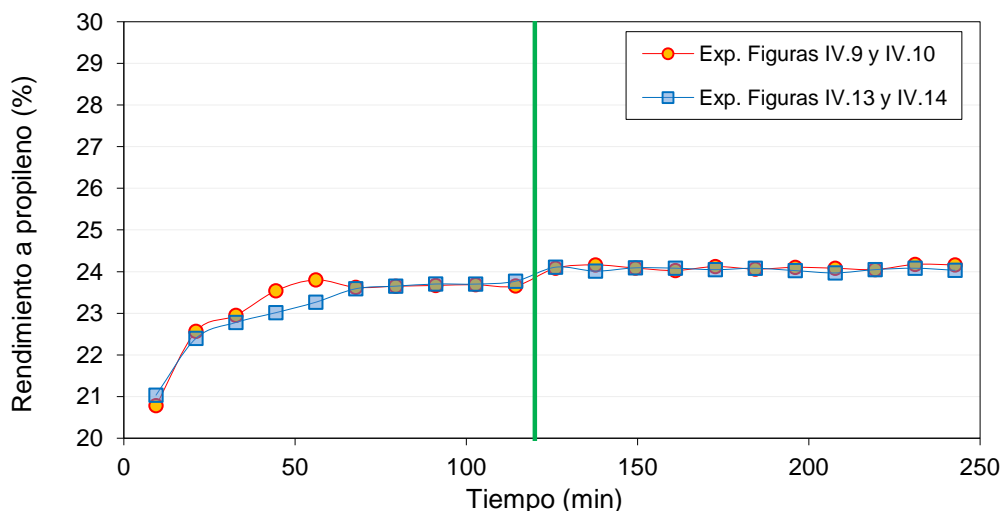


Figura IV.16. Comparativa en el rendimiento a propileno para dos reacciones en idénticas condiciones de operación. Pt-Sn/MgAl₂O₄; d_p=75-150μm; W_{cat}=70g; u_{r,reg}=2,5; u_{r,react}=1,75; Q_{T,in}=162mL_{STP}/min; T=550°C; C₃H_{8,in}=50%; O_{2,in}=3% P_{vacio,RLFDZ con membrana} = 1mbar

También resulta importante destacar que, al regenerar el catalizador tras cada uno de los experimentos del presente capítulo, se ha podido evaluar la cantidad de coque acumulada, siendo esta muy parecida para todos los casos del RLFZ y RLFZ con membrana, hecho inequívoco de que en todos ellos se alcanza un régimen estable. Además, al realizar los cálculos del balance al carbono global de cada experimento, todos ellos superaban el 96,5 %.

IV.5) Comparativa de resultados con otros sistemas de reacción:

Para finalizar el presente capítulo se recogen en la Figura IV.17 los resultados obtenidos en los diferentes sistemas estudiados y se comparan con los resultados de deshidrogenación catalítica de propano llevados a cabo por diversos autores. Tanto catalizador, condiciones de operación y/o tipo de reactor son diferentes entre los resultados, de ahí que una comparativa directa lleve a una equivocación y poca representatividad entre ellos. Es por eso que se han estandarizado los resultados al normalizar los valores de conversión recogidos en función de la conversión de equilibrio a la temperatura de trabajo de cada uno de los experimentos.

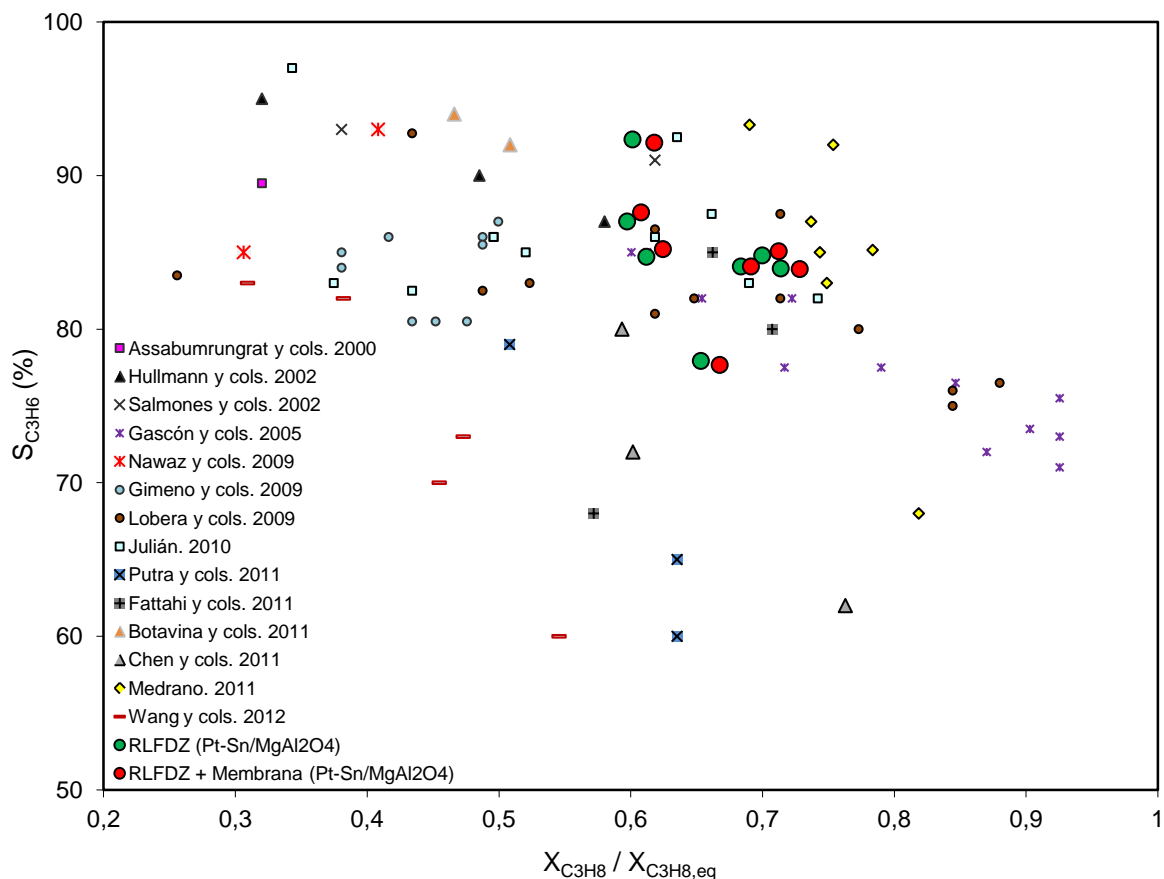


Figura IV.17 Comparativa normalizada de resultados para la deshidrogenación de propano con los consultados en la literatura. Diversas condiciones de operación.

A continuación se especifican las condiciones de operación empleadas por cada uno de los autores de la gráfica anterior:

→ *Assabumrungrat y cols. 2000* [24], emplearon un micro-reactor alimentando una mezcla del 3% de propano en nitrógeno utilizando diferentes tipos de catalizador basados en $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (modificado con Sn y K).

→ *Hullmann y cols. 2002* [25], realizaron sus experimentos en un reactor de lecho fijo tubular co-alimentando propano e hidrógeno empleando $\text{Pt}/\text{Si}_3\text{N}_4$ como sólido catalítico.

→ *Salmones y cols. 2002* [26], emplearon un reactor de lecho fijo con co-alimentación de H_2 empleando como catalizador el $\text{Pt-Sn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, semejante al del presente proyecto.

→ *Gascón y cols. 2005* [3], comenzaron a utilizar el RLFZ soportando $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador.

→ *Nawaz y cols. 2009* [19], emplearon un catalizador de Pt-Sn soportado sobre diferentes zeolitas, trabajando a 600°C en un micro-reactor de lecho fijo y una corriente de entrada con una relación $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ de 0,25.

→ *Gimeno y cols. 2009* [4], realizaron sus experimentos empleando dos tipos de reactores, el RLFZ con cambio de sección y el RLFZ con membrana permeoselectiva al hidrógeno. En ambos casos empleo $\text{Pt-Sn-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador.

→ *Lobera y cols.* 2009 [27], emplearon también el RLFDZ pero en este caso con sección constante y un catalizador de Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃.

→ *Julián.* 2010 [7], experimentó con dos tipos de reactores: el RLFDZ y el RLFDZ con membrana permeoselectiva al hidrógeno empleando Pt-Sn/MgAl₂O₄ con tamaño de partícula de 160-250 μ m como catalizador.

→ *Putra y cols.* 2011 [28], emplearon un reactor de cuarzo de lecho fijo trabajando a 500°C y una alimentación con proporción C₃H₈:O₂ = 3 empleando mezclas de V-Mo como catalizador soportados sobre Al₂O₃.

→ *Fattahi y cols.* 2011 [14], trabajaron en un reactor tubular de lecho fijo a 620°C añadiendo pequeñas proporciones de metanol en la alimentación (H₂/C₃H₈=0,8) empleando Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ como catalizador.

→ *Botavina y cols.* 2011 [29], emplearon un reactor de lecho fijo a 600°C probando diferentes composiciones de Cr catalítico soportado en SiO₂ y empleando una mezcla de alimentación C₃H₈:CO₂:N₂ = 15:30:55.

→ *Chen y cols.* 2011 [30], llevaron a cabo la reacción de deshidrogenación catalítica de propano a varias temperaturas en un micro-reactor de lecho fijo empleando un catalizador de In₂O₃/Al₂O₃ y con la presencia de N₂O en la corriente de entrada.

→ *Medrano.* 2011 [8], experimentó en el RLFDZ y en el RLFDZ con membrana de fibra hueca de Pd empleando un catalizador de Pt-Sn/MgAl₂O₄ con un tamaño de partícula de 75-150 μ m.

→ *Wang y cols.* 2012 [17], emplearon un micro-reactor de lecho fijo y una cantidad de 200mg de catalizador de óxido de galio soportado sobre diferentes zeolitas.

De la Figura IV.17 se observa que los resultados obtenidos durante el presente estudio muestran unos valores muy satisfactorios, al encontrarse cercanos a los mejores resultados reportados hasta la fecha. Destaca también la mejora que supone el RLFDZ con membrana respecto al RLFDZ por el desplazamiento de los resultados hacia el vértice superior derecho del gráfico (mayores rendimientos).

Además, los resultados alcanzados con el RLFDZ con membrana son mejores que los sistemas basados en lechos fijos (Assabumrungat [24], Hullmann [25], Salmenes [26], Nawaz [19], Putra [28], Fattahi [14], Botavina [29], Chen [30] o Wang [17]). También mejoran los resultados alcanzados por Gimeno [4], quien empleaba un soporte ácido de Al₂O₃, y Julián [7], que empleaba tamaños de partícula mayores. Por último, los resultados obtenidos por Gascón [3] y Lobera [27] son muy similares a los alcanzados en el presente proyecto, estando sólo superados por Medrano [8], quien empleaba un sistema casi idéntico al de estudio. También hay que destacar que la utilización de lechos fijos supone la desactivación del catalizador por deposición de coque, por lo que todos los resultados mostrados que empleaban este tipo de sistemas presentaban pérdidas de actividad con el paso del tiempo. En cambio, sólo aquellos estudios donde se empleó el RLFDZ presentan unos resultados estables de rendimiento a lo largo del tiempo por la regeneración in-situ del catalizador.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE FUTURO

V.1) Conclusiones:

Tras la obtención de unos resultados satisfactorios durante toda la fase experimental del estudio, se han ido obteniendo una serie de conclusiones que quedan resumidas a continuación:

a) El catalizador de Pt-Sn/MgAl₂O₄ ha sido preparado correctamente, ya que tanto los resultados de la caracterización como el comportamiento para la reacción de deshidrogenación de propano son satisfactorios. Además, destaca la baja acidez del soporte, permitiendo una menor desactivación del catalizador. También, debido a la estabilidad del catalizador y a las propiedades catalíticas de la fase activa se logra una buena reproducibilidad del proceso.

b) Tras llevar a cabo la reacción de deshidrogenación catalítica de propano a diferentes temperaturas en el RLFMZ sin aporte de agente oxidante, actuando así como un RLF convencional, se ha comprobado la imposibilidad de alcanzar unos resultados estables del proceso. Esto se debe a que el catalizador va desactivándose por la deposición de materia carbonosa sobre su superficie, inhibiendo la capacidad de los centros activos para deshidrogenar el propano. Además, existe una fuerte dependencia de la temperatura de reacción en la desactivación del proceso, pues a mayores temperaturas mayor es la tasa de formación de coque y, por lo tanto, mayor la inhibición del catalizador por la deposición de materia carbonosa sobre su superficie. Así, se ha demostrado la necesidad de acudir a procesos discontinuos o semi-continuos si se va a llevar a cabo la reacción de deshidrogenación catalítica de propano en un reactor tradicional.

c) Las membranas de fibra hueca de Pd/Ag y las membranas comerciales de Pd/Ag presentan unas tasas de permeación que se encuentran afectadas por la temperatura y por la fuerza impulsora. Ambas presentan una selectividad infinita a hidrógeno (debido a su especial mecanismo de permeación por difusión superficial selectiva), presentando las membranas de fibra hueca una mayor tasa de permeación. Además, se ha conseguido un buen acople de las membranas al reactor (ver Anexo B), siendo éste una de las principales limitaciones que se registraron en estudios anteriores [7,8].

d) La configuración del RLFMZ con la membrana de fibra hueca ha resultado ser incorrecta. Con el objetivo de proteger a la membrana de la erosión del lecho catalítico, ésta se encontraba alojada en el interior de una carcasa de acero poroso que actuaba de forma indeseada como *bypass* del gas de reacción, por lo que la conversión obtenida era muy inferior a la esperada y, además, no se producía la transferencia de sólido entre las dos zonas del reactor debido a la no-fluidización de la zona de reacción. Es por ello que no se han obtenido resultados satisfactorios empleando este tipo de membranas.

e) Se han llevado a cabo reacciones en el RLFMZ y en el RLFMZ con membrana a diferentes temperaturas de reacción obteniendo buenos resultados. Por un lado, la configuración de RLFMZ permite estabilizar el proceso de reacción a todas las temperaturas debido a la regeneración in-situ del catalizador en la zona de regeneración. Éste es un suceso inviable en los reactores tradicionales, por lo que supone una gran mejora de intensificación del proceso. Por otro lado, con el RLFMZ con membrana se ha conseguido un aumento en el rendimiento global del proceso al retirar hidrógeno de forma

selectiva del lecho catalítico, provocando un desplazamiento del equilibrio de reacción. Además, el hecho de ser un reactor de dos zonas permite que el proceso sea estable. También se ha observado que la mejora relativa del rendimiento es mayor cuanto menor es la temperatura de reacción y cuanto menor es el valor del ratio $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$. Con esta configuración de RLFDZ con membrana se ha logrado una segunda intensificación del proceso inicial, todo ello gracias al reactor tri-funcional: reacción, regeneración y separación in-situ. Además, la regeneración del catalizador en la zona inferior del lecho permite aportar calor a las necesidades de la reacción endotérmica de deshidrogenación, por lo que se mejora el balance energético global del proceso.

f) Los resultados obtenidos durante el presente estudio para la deshidrogenación catalítica de propano se colocan entre los mejor reportados hasta la fecha, siendo hasta ahora los únicos capaces de complementar con resultados positivos el uso del RLFDZ con membranas. Además, éstos resultados son estables a lo largo del tiempo, cosa que no ocurre con sistemas de reactores de lecho fijo. Por otro lado, los resultados son muy parecidos a los obtenidos en los procesos industriales, por lo que podría pensarse en un futuro en una ampliación del sistema a planta piloto.

Tras analizar los objetivos propuestos al inicio del estudio, se observa cómo se han ido cumpliendo todos ellos a excepción del uso de las membranas de fibra hueca (ver *Anexo H*). Así, se ha conseguido sintetizar y caracterizar el catalizador, caracterizar posteriormente las membranas y realizar el montaje experimental. También se han realizado los experimentos propuestos y, por último, se han comparado los resultados obtenidos con los reportados por otros autores en la bibliografía.

También me gustaría decir que durante la elaboración del presente estudio han ido surgiendo complicaciones que me han aportado una buena experiencia a la hora de afrontar situaciones complicadas, mejorando así mis habilidades que no sólo podré aplicar en un futuro a mi vida laboral, sino también en la personal. El tiempo transcurrido en el laboratorio también supone un plus en mis capacidades de labor investigadora, si bien de lo que más satisfecho me siento es haberme rodeado de personas de tanto conocimiento y a los cuales agradezco enormemente su tiempo, dedicación y comprensión.

V.2) Propuestas de futuro:

Durante el presente estudio se han corregido las limitaciones que aparecían en estudios anteriores [7,8] y, a pesar de los buenos resultados obtenidos, han aparecido una serie de puntos clave que podrían mejorar el sistema, de ahí que a continuación se detallen estas nuevas limitaciones y sus posibles soluciones:

a) Las membranas de fibra hueca presentan una buena resistencia térmica, pero su resistencia mecánica a la erosión de lecho sigue siendo una limitación importante para su incorporación al sistema. El hecho de emplear membranas capaces de soportar esta erosión ya ha sido analizado en el presente estudio, pero resulta interesante buscar soluciones a las membranas de fibra hueca. El alojarlas en una carcasa protectora supone la mejor solución, y para ello hay que buscar carcasas que posean una porosidad similar a la del lecho catalítico para que no se produzca un *bypass* del gas.

b) Para mejorar el comportamiento del reactor de membrana en el RLFZ surge la necesidad de incrementar el caudal de hidrógeno retirado respecto al caudal total de gases de reacción que intervienen en el proceso. Para lograr este objetivo se presentan dos alternativas. La primera sería, empleando el mismo reactor que en el presente estudio, aumentar la superficie de permeación de las membranas, bien empleando más membranas comerciales o instalando un módulo de membranas de fibra hueca alojado dentro de una carcasa. La segunda opción sería disminuir lo máximo posible la sección del reactor para poder trabajar con un RLFZ con membrana con unos caudales de entrada muy pequeños. Así, para unas conversiones dadas, la retirada porcentual de hidrógeno respecto al producido por la propia reacción sería muy elevada, mejorando el desplazamiento del equilibrio termodinámico.

Para sintetizar las conclusiones y propuestas de futuro surgidas durante el proyecto, se recogen en las Tablas V.1 y V.2 un cuadro resumen con todos los conceptos mencionados en el presente capítulo.

Tabla V.1 Síntesis de las conclusiones obtenidas

CONCLUSIONES	
<i>Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄</i>	-Comportamiento idóneo para la deshidrogenación de propano, baja acidez y estabilidad catalítica.
<i>Reacción en un RLFZ que actúa como RLF convencional</i>	-Problemas de desactivación de catalizador por coque. -A mayor temperatura mayor desactivación. -Imposibilidad de trabajar en continuo.
<i>Membranas</i>	-La permeación depende de la temperatura y de la fuerza impulsora. -La membrana de fibra hueca tiene una mayor tasa de permeación que la membrana comercial. -Posibilidad de retirada selectiva de H ₂ . -La configuración del RLFZ con la membrana de fibra hueca produce <i>bypass</i> del gas en el lecho.
<i>Reacción en el RLFZ</i>	-Posibilidad de trabajar con dos atmósferas diferentes y regeneración in-situ. -Estabilidad del proceso, permitiendo el trabajo en continuo. -Permite un ahorro energético en el proceso debido al calor generado en la regeneración. -Intensificación del proceso.
<i>Reacción en el RLFZ+M</i>	-Desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia los productos. -Mejoras en el rendimiento global del proceso respecto al RLFZ. -Estabilidad de los resultados debido a las dos zonas. -Segunda intensificación del proceso.
<i>Comparativa bibliográfica de resultados</i>	-Resultados muy satisfactorios, estando junto a los mejor reportados hasta la fecha. -Prestaciones del RLFZ muy por encima de los reactores de lecho fijo para esta reacción.

Tabla V.2 Síntesis de las propuestas de futuro mencionadas

PROPUESTAS DE FUTURO	
<i>Carcasa protectora</i>	<ul style="list-style-type: none">-Reducir su porosidad para aumentar su pérdida de carga, evitando la formación del <i>bypass</i>.-Posibilidad de introducir en ella un módulo de membranas.
<i>Mejora del rendimiento</i>	<ul style="list-style-type: none">-Aumentar la superficie permeable para aumentar el caudal de hidrógeno retirado.-Disminuir el caudal total de reacción para, con un mismo caudal absoluto de retirada de hidrógeno, desplazar más el equilibrio.

NOMENCLATURA

θ	Ángulo de difracción [°]
α_{H_2/N_2}	Selectividad a la permeación de hidrógeno vs. nitrógeno [-]
$A_{membrana}$	Superficie de la capa de Pd de la membrana [cm ²]
Ar	Número adimensional de Arquímedes [-]
BC	Balance al carbono [%]
BET	Análisis de superficie específica de Brunauer-Emmett-Teller
C_3H_8, in	Porcentaje de propano en la alimentación [%]
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 partícula promedio (μm)
dX / dt	Variación de la conversión de una reacción frente al tiempo
ΔH_{298K}^o	Entalpía estándar de reacción [kJ/mol]
ΔP_{lecho}	Caída de presión en el lecho de catalizador [cm.c.a.]
ΔP_{H_2}	Diferencia de presiones parciales de H ₂ en la membrana [mbar]
$\Delta P_{máx, ideal}$	Caída de presión máxima en el lecho ($W_{cat}/sección$) [cm.c.a.]
$\Delta P_{membrana}$	Diferencia de presión a ambos lados de la membrana [mbar]
ϵ_b	Porosidad del lecho [-]
ϵ_{mf}	Porosidad del lecho en estado de mínima fluidización [-]
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FP_{H_2}	Flujo de permeación de hidrógeno [cm ³ /cm ² ·min]
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]
\varnothing_{ext}	Diámetro exterior [cm]
\varnothing_{int}	Diámetro interior [cm]
$\varnothing_{int, sup}$	Diámetro interior de la zona superior del reactor [cm]
\varnothing_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 [mbar]
$P_{vacío}$	Presión de vacío por succión en la membrana [mbar]
PID	Controlador proporcional-integrodiferencial
Q_{Ar}	Caudal de alimentación de inerte, argon [mL _{STP} /min]
$Q_{C_3H_8, 0}$	Caudal volumétrico de propano alimentado al reactor [cm ³ /min]
Q_{is}	Caudal volumétrico de componente i a la salida [cm ³ /min]

Q_{end}	Flujo de calor endotérmico [kJ/min]
Q_{exo}	Flujo de calor exotérmico [kJ/min]
Q_{H_2}	Caudal de hidrógeno permeado por la membrana [mL/min]
$Q_{\text{T, in}}$	Caudal volumétrico total de alimentación [mL _{STP} /min]
$R_{\text{C}_3\text{H}_6}$	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
RLFDZ+M	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membrana
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 [%]
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
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 [°C]
T_{r}	Temperatura de reacción [°C]
T_{columna}	Temperatura de la columna del cromatógrafo [°C]
$T_{\text{fus, esmalte}}$	Temperatura de fusión para el esmalte cerámico [°C]
$T_{\text{inyección}}$	Temperatura de inyección de muestra al cromatógrafo [°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 superficial del gas argón en el lecho [cm ³ _{STP} /cm ² s]
u_{mf}	Velocidad de mínima fluidización [cm ³ _{STP} /cm ² s]
$u_{\text{mf, exp}}$	Vel. de mínima fluidización calculada experimentalmente [cm/s]
$u_{\text{mf, teor}}$	Vel. de mínima fluidización (ensayo de fluidización) [cm/s]
u_{r}	Velocidad reducida ($u_{\text{r, i}} = u_{\text{gas, i}}/u_{\text{mf, i}}$) [-]
$u_{\text{r, reac}}$	Velocidad reducida en la zona de reacción [-]
$u_{\text{r, reg}}$	Velocidad reducida en la zona de regeneración [-]
u_{o}	Velocidad superficial inicial [cm/s]
$V_{\text{humedad incipiente}}$	Volumen de disolución a humedad incipiente [ml]
W_{cat}	Peso de catalizador [g]
$W_{\text{cat, reac}}$	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>)
X_{i}	Fracción molar del componente i [-]

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, L. Zheng y X. Zheng. "Dehydrogenation and aromatization of propane over rhenium-modified HZSM-5 catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 239 (2005). Págs, 222–227.
- [2] 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.
- [3] 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 modeling of propene and coke formation", *Applied Catalysis A: General* 248 (2003). Págs, 105–116.
- [4] M.P. Gimeno, Z.T.Wu, J. Soler, J. Herguido, K. Li y M. Menéndez. "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.
- [5] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, Y. Schuurman y M. Menéndez. "TAP studies of Pt–Sn–K/ γ - Al_2O_3 catalyst for propane dehydrogenation", *Chemical Engineering Journal* 171 (2011). Págs, 1317– 1323.
- [6] M. P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "Pt–Sn/ MgAl_2O_4 as *n*-Butane Dehydrogenation Catalyst in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2009. Págs 298-303.
- [7] I. Julián. "Deshidrogenación catalítica de propano en un nuevo reactor multifuncional: Lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) con membrana permeable al hidrógeno". Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, 2010.
- [8] J.A. Medrano. "Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas con membrana permeable al hidrógeno para deshidrogenación de propano". Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [9] <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076456/propylene/process.html> (ICIS, "Propylene Production and Manufacturing Process", 2010)
- [10] www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/436.0000/ (SRI consulting, "Propylene", August 2011)
- [11] 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.
- [12] A. A. Lemonidou y M. Machli. "Oxidative dehydrogenation of propane over V_2O_5 - MgO/TiO_2 catalyst. Effect of reactants contact mode", *Catalysis Today* 127 (2007). Págs, 132-138.
- [13] E. Gbenedio, Z. Wu, I. Hatim, B. F.K. Kingsbury y K. Li. "A multifunctional Pd/alumina hollow fibre membrane reactor for propane dehydrogenation", *Catalysis Today* 156 (2010). Págs, 93-99.
- [14] M. Fattahi, F. Khorasheha, S. Sahebdehfar, F. Tahriri Zangenehb, K. Ganji y M. Saeedizad. "The effect of oxygenate additives on the performance of Pt–Sn/ γ - Al_2O_3 catalyst in the propane dehydrogenation process", *Scientia iranica, Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering* (2011). Doi:10.1016/j.scient.2011.08.015
- [15] Q. Li, Z. Sui, X. Zhoua y D. Chen. "Kinetics of propane dehydrogenation over Pt–Sn/ Al_2O_3 catalyst", *Applied Catalysis: General* 398 (2011). Págs, 18-26.

- [16] A. Farjoo, F. Khorasheha, S. Niknaddafa y M. Soltani. "Kinetic modeling of side reactions in propane dehydrogenation over Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst", *Scientia Iranica C* (2011) 18 (3). Págs, 458–464.
- [17] J. Wang, F. Zhang, W. Hua, Y. Yue y Z. Gao. "Dehydrogenation of propane over MWW-type zeolites supported gallium oxide" *Catalysis Communications* 18 (2012). Págs, 63–67
- [18] R. P. Dzhaferov, S. M. Gadzhizade, S. A. Dzhamalova, N. A. Aliev, y A. A. Kasimov. "Mathematical Simulation of Propane Dehydrogenation Involving Oxygen on an Alumina–Chromium Catalyst Promoted with Co, Ni, Bi, and K Oxides", *Kinetics and Catalysis* 53 (2012). Págs, 280-285
- [19] Z. Nawaz, X. Tang, Q. Zhang, D. Wang y W. Fei. "SAPO-34 supported Pt–Sn-based novel catalyst for propane dehydrogenation to propylene", *Catalysis Communications* 10 (2009), Págs, 1925–1930
- [20] <http://www.science.cmu.ac.th/department/ic/document/pic/dc5.pdf>
(Oleflex™ Process for Propylene Production)
- [21] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation", *Chemical Engineering Journal* 106 (2005). Págs, 91-96.
- [22] O. Rubio, J. Herguido y M. Menéndez. "Oxidative dehydrogenation of n-butane on V/MgO catalysts - kinetic study in anaerobic conditions", *Chemical Engineering Science* 58 (2003). Págs, 4619-4627.
- [23] 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
- [24] S. Assabumrungrat, W. Jhoraleecharnchai, P. Praserthdam y S. Goto. "Kinetics for dehydrogenation of propane on Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ catalyst", *Journal of Chemical Engineering of Japan* 33 (2000). Págs, 529-532.
- [25] D. Hullmann a, G. Wendt, U. Šingliar y G. Ziegenbalg. "Propane dehydrogenation over supported platinum silicon nitride catalysts", *Applied Catalysis A: General* 225 (2002). Págs, 261–270.
- [26] J. Salmones, J. A. Wang, J. A. Galicia y G. Aguilar-Rios. "H₂ reduction behaviors and catalytic performance of bimetallic tin-modified platinum catalysts for propane dehydrogenation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184 (2002). Págs, 203-213.
- [27] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst", *Applied Catalysis A: General* 349 (2008). Págs, 156-164.
- [28] M. D. Putra, S. M. Al-Zahrani y A. E. Abasaeed. "Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Al₂O₃-supported Sr–V–Mo catalysts", *Catalysis Communications* 14 (2011). Págs, 107–110.
- [29] M.A. Botavina, C. Evangelisti, Yu.A. Agafonov, N.A. Gaidai, N. Panziera, A.L. Lapidus y G. Martra. "CrO_x/SiO₂ catalysts prepared by metal vapour synthesis: Physical–chemical characterisation and functional testing in oxidative dehydrogenation of propane", *Chemical Engineering Journal* 166 (2011). Págs, 1132–1138.

- [30] M. Chen, J.L. Wu, Y.M. Liu, Y. Cao y K.N. Fan. "Dehydrogenation of propane in the presence of N_2O over $In_2O_3-Al_2O_3$ mixed oxide catalysts", *Catalysis Communications* 12 (2011). Págs, 1063–1066
- [31] D. Kunii y O. Levenspiel. "Fluidization Engineering", *Butterworth-Heinemann*, Boston, 1991. Chapter 1, Págs.1-13.
- [32] J.R. Grace, B. Leckner, J. Zhu y Y. Cheng. "Fluidized beds. *Multiphase Flow Handbook*, 5, 2006, Págs.1-93.
- [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.F. Davidson, R. Clift y D. Harrison. "Fluidization", *Academic Press*, 2, 1985.
- [36] Y.X. Song. "Applying the principles learned from the nature (Tian-Cong-Kai-Wu)", *Book Bureau*, 1959.
- [37] F. Winkler. "A process for gasifying coal, using oxygen (or air) and steam in fluidized bed at atmospheric pressure", *Patente Alemania*, 437, 1922, Pág.1970.
- [38] D. Kunii y O. Levenspiel. "Fluidization Engineering", *Butterworth-Heinemann*, Boston, 1991. Chapter 2, Págs.15-59.
- [39] W.R. Knox, P.D. Montgomery y R.N. Moore. "Production of stilbene and styrene", *Patente EE.UU.* 3965206, 1976.
- [40] S.S. Hupp y 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 y E.C. Milberger. "Reactor for contacting gases and a particulate solid". *Patente EE.UU.* 4152393, 1979.
- [42] J. Ross, T. Gauthier y R. Andreux. "Novel reactor with two fluidized reaction zones with an integrated gas/solid separation system". *Patente EE.UU.* 0213573, 2007.
- [43] J. Soler, J.M. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. "Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two zone fluidized bed reactor", *Industrial Engineering Chemistry* 38 (1999). Págs. 90-97.
- [44] C. Callejas, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez y 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.
- [45] O. Rubio, J. Herguido y M. Menéndez. "Two-zone fluidized bed reactor for simultaneous reaction and catalyst reoxidation: influence of reactor size", *Applied Catalysis A: General* 272 (2004). Págs, 321-327.
- [46] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "Fluidized bed reactors with two-zones for maleico anhydride production: Different configurations and effect of scale", *Industrial & Engineering Chemistry Resources* 44 (2005). Págs. 8945-8951.
- [47] R. Ramos, J. Herguido, M. Menéndez, y J. Santamaría. "Oxidation of hydrocarbons in an in situ redox fluidized bed reactor", *Journal of Catalysis* 163 (1996). Págs, 218-221.
- [48] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler y M.P. Gimeno, "Reactor de lecho fluidizado de dos zonas," *Patente PCT/ES2009/070241*.
- [49] F. Galluci, A. Basile y F.I. Hai. "Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection", *John Wiley & Sons, Chapter 1*, 2011.

- [50] A. Basile, F. Galluci y S. Tosti. "Synthesis, characterization, and applications of palladium membranes", *Membrane Science and Technology, Volume 13. Elsevier, Chapter 8, 2008*.
- [51] <http://www.rebresearch.com/hydrogen-membranes.html>
(Rebresearch, "hydrogen membranes", August 2012)
- [52] B.F.K. Kingsbury y K. Li. "A morphological study of ceramic hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science* 328 (2009). Págs, 134–140.
- [53] B.F.K. Kingsbury, Z. Wu y K. Li. "A morphological study of ceramic hollow fibre membranes: A perspective on multifunctional catalytic membrane reactors" *Catalysis Today* 156 (2010). Págs, 306–315.
- [54] 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
- [55] F. K. Kingsbury, Z. Wu y K. Li. "Inorganic hollow fibre membranes for chemical reaction", *Membranes for Membrane Reactors: preparation, optimization and selection, Wiley & Sons, chapter 3, 2011*.
- [56] S.N. Paglieri y J.D. Way. "Innovations in palladium membrane research", *Separation and Purification Methods* 31 (2002). Págs, 1-169.
- [57] F.R. García-García, M.A. Rahman, I.D. González-Jiménez y K. Li. "Catalytic hollow fibre membrane micro-reactor: High purity H₂ production by WGS reaction", *Catalysis Today* 171 (2011). Págs, 281– 289
- [58] M. E. Ayturk, I. P. Mardilovich, E. E. Engwall y Y. H. Ma. "Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier", *Journal of Membrane Science* 285 (2006). Págs, 385–394
- [59] F.R. García-García, L. Torrente-Murciano, D. Chadwick y K. Li. "Hollow fibre membrane reactors for high H₂ yields in the WGS reaction", *Journal of Membrane Science* 405– 406 (2012). Págs, 30– 37
- [60] M. A. Rahman, F. R. García-García y K. Li. "Development of a catalytic hollow fibre membrane microreactor as a microreformer unit for automotive application", *Journal of Membrane Science* 390– 391 (2012). Págs, 68– 75
- [61] F. A. Lowenheim. "Modern Electroplating". John Wiley & Sons, New York, 1974.

ANEXOS

ANEXO A

REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

La fluidización es la operación mediante la cual partículas sólidas pasan a un estado fluido al suspenderse en una corriente de gas y/o líquido. Este método de contacto posee algunas características especiales, convirtiendo a la ingeniería de la fluidización en una herramienta de gran aplicación.

A.1) El fenómeno de la fluidización:

Si un fluido pasa a través de un lecho de pequeñas partículas a una baja velocidad, dicho fluido únicamente circula a través de los espacios huecos del lecho de partículas. Esta situación se conoce como “lecho fijo” (Figura A.1a). Ante un incremento de la velocidad del flujo ascendente, éste provoca un desplazamiento de las partículas sólidas de forma que se crean fenómenos de vibración y movimiento de sólido en regiones restringidas. Éste comportamiento corresponde a un “lecho expandido”.

A una mayor velocidad de fluido se alcanza un punto donde todas las partículas se encontrarían suspendidas por la acción de fluido ascendente. En ese momento las fuerzas de fricción entre las partículas y el fluido corresponderían únicamente al peso del lecho de partículas, ya que la componente vertical de las fuerzas compresivas entre las partículas desaparece y la caída de presión en la sección del lecho se corresponde únicamente al peso del fluido y de las partículas en dicha sección. En ese momento se considera que el lecho está recientemente fluidizado, pudiéndose referir a él como “lecho de fluidización incipiente” o “lecho de mínima fluidización” (Figura A.1b) [31].

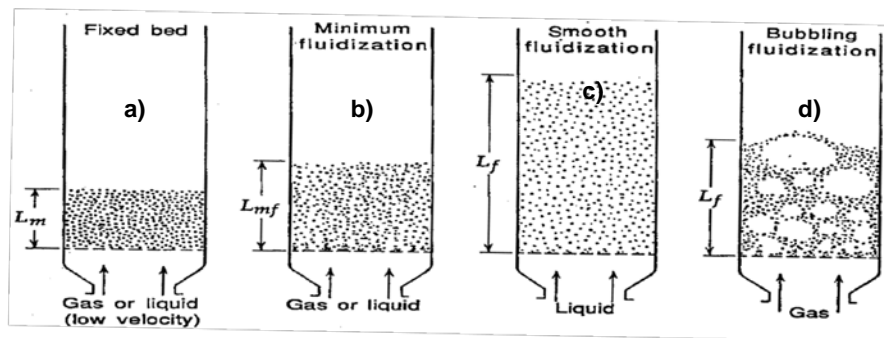


Figura A.1 [31] Esquemas de la fluidización. a) Lecho fijo; b) Lecho de mínima fluidización; c) Lecho fluidizado con líquido; d) Lecho fluidizado con gas

Aumentando esta velocidad del fluido se considera el sistema como un “lecho fluidizado” (Figuras A.1c,d). Éste reúne una serie de características físicas que asegura que el comportamiento que posee es tal y como se ha descrito con anterioridad, y son:

- La superficie del lecho debe poseer horizontalidad, aún incluso ante una inclinación del recipiente.
- En el caso de practicarse un orificio en una pared del recipiente debe haber flujo de sólido a través del mismo.
- Debe cumplir el principio de los vasos comunicantes.

La fluidización es un fenómeno que se ve afectado por una serie de factores que lo posibilitan o lo dificultan, es decir, se puede hablar de la calidad de la fluidización [31,32], que va acompañada de la facilidad con la cual las partículas fluidizan, así como el rango de operación en el cual es posible éste fenómeno. El más importante de todos está relacionado con el tamaño y distribución de tamaños del sólido. Por lo general las partículas finas tienden a agruparse y aglomerarse. En cambio, si éstas poseen un amplio rango de tamaños es posible trabajar en un rango amplio de velocidad de fluido, permitiendo tener unas condiciones de operación flexibles.

Por el contrario, los lechos con un tamaño de partícula muy uniforme suelen fluidizar peor pudiendo provocar severos daños estructurales en lechos grandes. En este caso se puede mejorar la calidad de la fluidización añadiendo una pequeña cantidad de partículas finas que actuarían como lubricantes [31].

El segundo factor más importante para una buena fluidización es el ratio empleado entre densidad de sólido y de fluido. Normalmente los sistemas líquido-sólido fluidizan de forma homogénea, pero en cambio los sistemas gas-sólido exhiben un comportamiento más heterogéneo. En estos últimos pueden aparecer grandes desviaciones de un comportamiento considerado como normal cuando se trabaja con partículas de baja densidad en gases densos y viceversa. Es por ello que resulta necesario obtener el compromiso entre ambos para alcanzar un buen régimen de fluidización durante una operación [31].

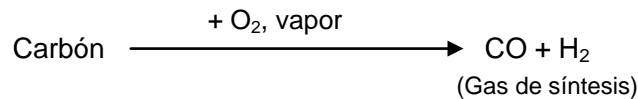
Asimismo existen otros factores que afectan directamente a la calidad de fluidización, como son la geometría del reactor, la disposición del gas de entrada o el tipo de sólido: su forma, rugosidad, dureza o resistencia a la atrición [31].

Uno de los grandes motivos por los cuales se trabaja con lechos fluidizados radica en la serie de ventajas que aportan en un proceso industrial. Algunas de las ventajas de este sistema son [31-35]:

- Una baja pérdida de carga en comparación con lechos fijos.
- Contacto muy eficiente entre el sólido y el fluido.
- La rápida mezcla de los sólidos permite alcanzar unas buenas condiciones isotermas a lo largo de todo el reactor, de forma que en operación sea posible controlarlo de forma simple y fiable.
- Debido a la buena transferencia existente en un lecho fluidizado se mejora la resistencia a cambios de temperatura, respondiendo lentamente a cambios abruptos en las condiciones de operación, dando un elevado margen de seguridad al proceso.
- La circulación de sólidos entre dos lechos fluidizados permite retirar (o añadir) una importante cantidad de calor producido (o necesitado) en reactores de grandes dimensiones, posibilitando la realización de dos reacciones diferentes al mismo tiempo, así como trabajar a diferentes velocidades de fluidización.
- Es idóneo para operaciones a gran escala.
- La transferencia de calor entre el lecho fluidizado y un objeto inmerso en él es elevada, de forma que puede ser empleado como un intercambiador de calor requiriendo unas áreas superficiales pequeñas.

A.2) Historia y aplicaciones de los lechos fluidizados:

Es en 1637 cuando se recoge por primera vez información a cerca de la aplicación tecnológica de la fluidización, más concretamente en el libro “*Applying the principles learned from the nature*” donde, a través de un proceso de vibración se produce la separación de las arenas del grano [36]. Pero no es hasta el año 1926 cuando se desarrolla a escala industrial el primer proceso operativo en un lecho fluidizado. Este primer reactor era el conocido como gasificador de carbón “Winkler” [37], que poseía 13 metros de altitud y 12 m² de sección. En él se generaba un lecho en forma de “smooth”, produciéndose la siguiente reacción:



Posteriormente (1940), en medio de la 2ª guerra mundial Estados Unidos se anticipó a las necesidades de abastecimiento de gasolina de gran octanaje para la aviación, de forma que desarrolló la tecnología FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) en un nuevo reactor de lecho fluidizado. Fue la empresa Exxon la encargada de desarrollar esta nueva aplicación tecnológica de los lechos fluidizados, logrando una capacidad del proceso de hasta 13000 *barrels* (barriles) diarios [38].

Desde entonces la tecnología de los reactores de lecho fluidizado se ha ido desarrollando hasta hoy en día, adaptándolo y modificándolo en función del tipo de sólido a fluidizar, tamaño de partícula, velocidad de flujo requerida o tipo de fluido empleado. Así, es posible distinguir en la actualidad un gran número de reactores genéricos que se basan en la tecnología de la fluidización y que se recogen en la Tabla A.1 [32].

Tabla A.1 Diferentes configuraciones de lechos fluidizados

Nombre genérico de reactor	Fluido	Tamaño de partícula	Velocidad de fluidización
Burbujeante	Gas	Medio-grande	Baja
Flujo turbulento	Gas	Pequeño-medio	Media
Riser circulante	Gas	Pequeño	Alta
Lecho líquido-sólido	Líquido	Medio-grande	Baja
Lecho líq.-gas-sól.	Gas y Líquido	Medio-grande	Baja
Lecho líq.- sól. Circulante	Líquido	Pequeño-medio	Alta
L. gas - líq- sól. Circulante	Gas y Líquido	Pequeño-medio	Alta
Lecho de flujo inverso	Líquido	Pequeño-medio	Baja

Esa posibilidad de adaptación que poseen los reactores de lecho fluidizado ha permitido su implantación y desarrollo en la industria moderna. Por eso a la hora de implantar un nuevo proceso resulta necesario optimizar no sólo el diseño del reactor, sino cada una de las variables que van a entrar en juego durante el proceso. De esta forma aparece el objetivo de conseguir en cada caso una elevada eficiencia en la reacción que se desea llevar a cabo.

Dentro del marco de realización del presente proyecto se encuentra el grupo de investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza, el cual acumula más de una década investigando diferentes alternativas, tanto a los procesos industriales ya existentes que presentan problemas de desactivación del catalizador por formación de coque, como a procesos de oxidación catalítica donde es necesaria una separación de etapas de oxidación-reducción [3-6]. Así aparece la idea de aunar las ventajas operativas que ofrecen los reactores de lecho fluidizado, pero distinguiendo dos zonas diferentes dentro del mismo dispositivo permitiendo el trasvase de sólidos de una zona a otra.

A.3) Reactores de lecho fluidizado de dos zonas:

La patente de Mosanto [39] para la producción de etilbenceno a partir de la dimerización oxidativa de tolueno fue el primer registro en el cual existía una alimentación de agente oxidante por la zona inferior del reactor y de reactivo por una zona intermedia del lecho. Más adelante se desarrolló un reactor de lecho fluidizado en el cual se distinguían una zona oxidante y otra reductora en el cual existía transferencia de sólidos entre ambas [40]. Esto ocurrió en 1979, aunque dicho sistema se quedó en un mero prototipo, ya que no llegó a ser utilizado experimentalmente. Fue ese mismo año cuando Callahan [41] presentó una solicitud de patente tras describir un sistema en el cual se llevaba a cabo la reacción y la regeneración de tal forma que el sólido se podía transferir de una zona a otra, y que además no existía mezcla de gases de una zona y otra. En 2007 Ros [42] presentó una solicitud de patente al describir un reactor de dos zonas de diferente sección en el cual el objetivo era poder cambiar el tiempo de residencia del sólido entre ambas zonas.

En el marco de investigación del presente proyecto, el grupo de investigación del CREG de la Universidad de Zaragoza se ha centrado en la investigación de sistemas catalíticos heterogéneos [43-47] basados en deshidrogenación de alcanos y en reformado oxidativo a partir del desarrollo de dos sistemas capaces de generar diferentes atmósferas dentro del mismo lecho, posibilitando el trabajo en continuo en los diferentes procesos investigados. Ambos se registran como el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) (Figura A.2a) y el reactor de lecho fluidizado de circulación interna (RLFCI) (Figura A.2b). Así, en el año 2008 el CREG consiguió la patente del “reactor de lecho fluidizado de dos zonas” [48], que se caracteriza por poder trabajar con diferentes atmósferas dentro de un mismo espacio físico.

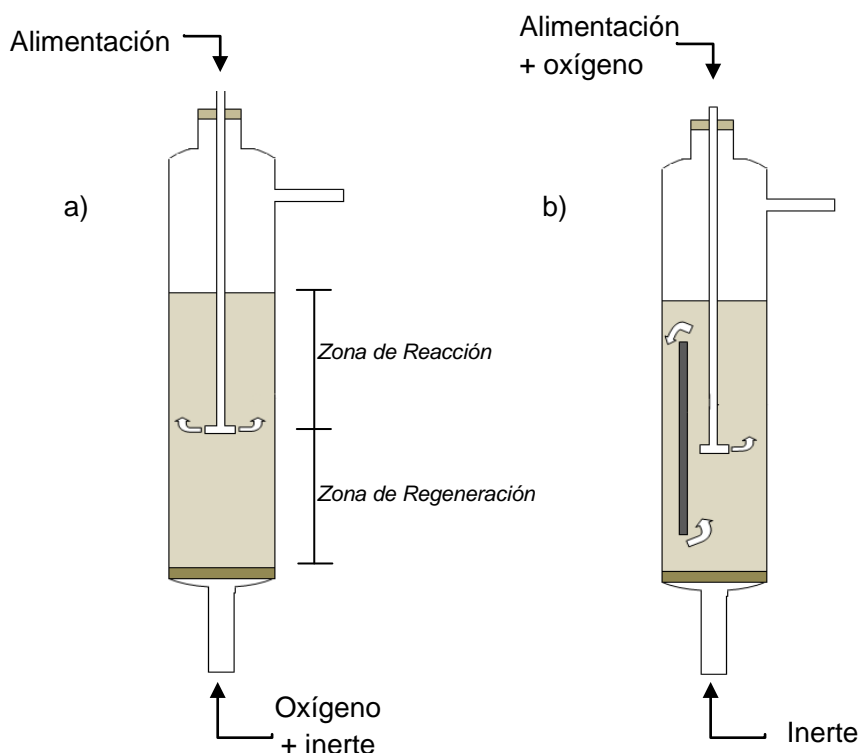


Figura A.2 Diferentes configuraciones de reactores de lecho fluidizado. a) RLFZD; b) RLFCI

En el RLFZD existen dos puntos diferentes de alimentación, una por la parte inferior y otra por la zona intermedia del lecho, lo que permite trabajar en un mismo sistema con dos atmósferas reactivas diferentes. El reactante (generalmente un hidrocarburo de cadena corta) es alimentado en un punto intermedio, de modo que la reacción de interés se produce en la zona superior del lecho, por encima de esta alimentación. Por la parte inferior se alimenta un agente oxidante (generalmente oxígeno diluido) con el fin de quemar el coque formado sobre la superficie de las partículas de catalizador provenientes de la zona de reacción, que produce su desactivación.

El principio de funcionamiento del RLFCI es similar: también se generan dos zonas (regeneración y reacción) de diferente sección dentro del mismo sistema, separadas entre sí por una lámina vertical excéntrica en su interior, que posibilita la transferencia de catalizador de una zona a otra como consecuencia de cambios de velocidad a ambos lados de la lámina, generando gradientes de presión interna. Éste es un sistema que el CREG ha empleado tanto en la deshidrogenación oxidativa de butano [46] como en la deshidrogenación de propano [45].

La integración de procesos en un mismo lecho fluidizado, con intercambio continuo de sólidos entre las fases reactiva y regenerativa, posibilita el trabajar en continuo sin pérdida de actividad. Este hecho resulta especialmente relevante en procesos industriales en los que intervienen reacciones catalíticas heterogéneas que poseen problemas de desactivación de catalizador por deposición de coque o por saturación del adsorbente. Actualmente, estas reacciones son llevadas a cabo a nivel industrial en sistemas discontinuos o semi-continuos basados en reactores de lecho fijo o en lechos fluidizados circulantes. La principal ventaja del RLFZD, respecto al modo operativo actual para los procesos citados, es la posibilidad de trabajar en continuo evitando las paradas ("tiempos muertos") relativas a la regeneración del catalizador.

A.4) Línea investigadora del CREG en Reactores de Dos Zonas (RLFDZ):

El Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ) ha sido utilizado con éxito en el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas de uso común en la industria química. A continuación se detalla la línea de investigación seguida por el CREG:

En sus inicios, el RLFDZ se empleó para llevar a cabo una oxidación catalítica selectiva (acoplamiento oxidativo de metano) [47] puesto que los métodos habituales de operación eran incapaces de controlar el estado de oxidación del catalizador, provocando una pérdida de selectividad al producto deseado. Para ello se emplearon catalizadores tipo redox, posibilitándose la separación de zonas con diferente estado de oxidación en el RLFDZ. Así, en una de ellas se produce la reacción de oxidación selectiva, mientras que en la otra se re-oxida al catalizador para dejarlo en su forma reactiva. De esta forma se conseguía controlar el estado de oxidación del catalizador y, por lo tanto, incrementar la selectividad al producto deseado.

Posteriormente quedó demostrado como la selectividad a olefinas (butadieno) se incrementa al usar el RLFDZ para la reacción redox de deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre catalizadores de VMgO [43]. Además, se consiguieron aumentar los rendimientos en la oxidación parcial de n-butano para la obtención de anhídrido maleico cuando se empleaba un RLFCI y catalizador comercial VPO [45] respecto a otros sistemas estudiados, como reactores de lecho fijo o de membrana [46].

Otra aplicación que se le dio al RLFDZ fue en las reacciones de deshidrogenación de alcanos, más concretamente la de n-butano [44] y propano [46] empleando catalizadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. En estas reacciones la formación de coque provocaba la desactivación del catalizador, pero el uso del RLFDZ permitía la existencia de dos zonas. En la superior se producía la reacción de deshidrogenación (coquización), mientras que en la inferior se regeneraba el catalizador añadiendo oxígeno diluido que quemaba por combustión la materia carbonosa que hacía perder reactividad al catalizador.

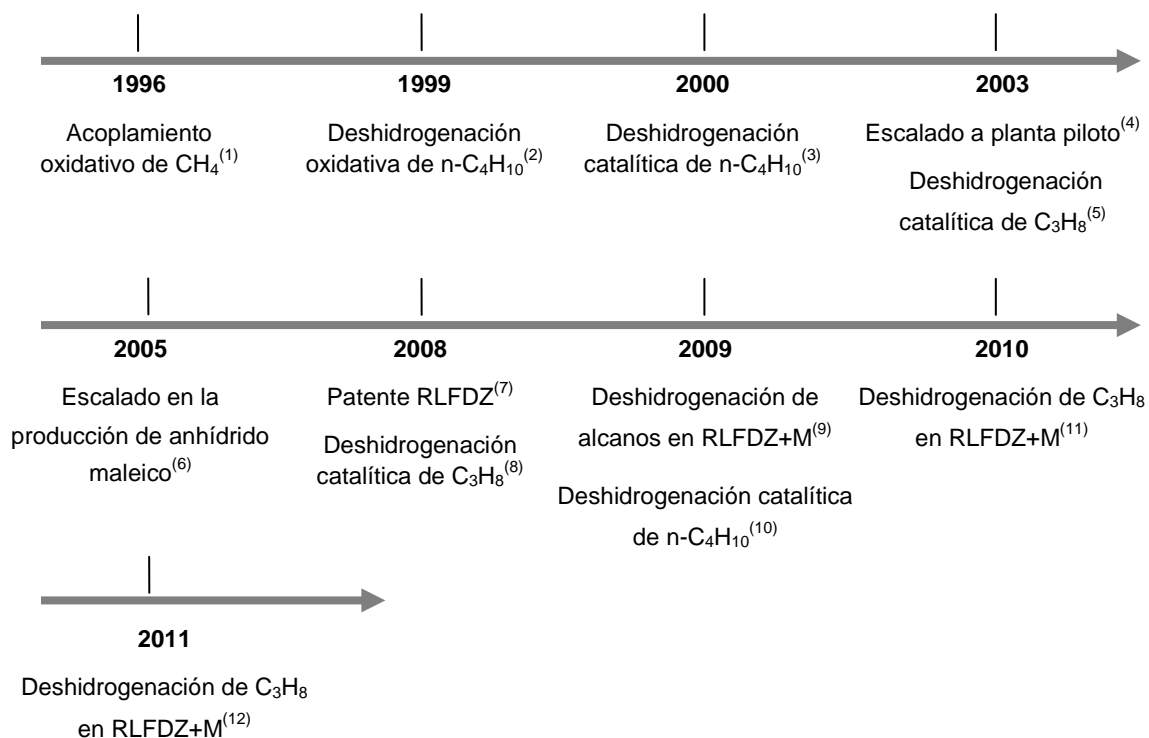
Para estas reacciones se emplearon reactores de cuarzo de sección constante (3cm de diámetro). Con el objetivo de comprobar la influencia del tamaño del reactor sobre los procesos, se realizó un escalado a planta piloto diseñando reactores de mayor tamaño (6 y 10 cm de diámetro). En ellos quedó comprobado como los resultados obtenidos eran similares a los observados a menor escala [45]. Además, también se recuperó el estudio de oxidación parcial del n-butano [46] comprobando que el paso a una mayor escala conducía a los mismos resultados a los registrados con anterioridad.

Más tarde se ideó el RLFDZ con cambio de sección entre las zonas de regeneración y reacción. Esta disposición permitía trabajar con diferentes velocidades reducidas en cada zona posibilitando un mayor control del proceso. El hecho de tener una menor sección en la zona de regeneración permitía introducir un menor caudal de agente oxidante diluido, por lo que el caudal total que debía atravesar la zona superior (reacción) era menor, alcanzándose unos mayores tiempos de residencia y, por lo tanto, mayores conversiones en los procesos. Bajo este sistema se estudió la deshidrogenación de alcanos [4], observando una mejora global del proceso en comparación con estudios anteriores.

Actualmente la investigación del CREG en este campo se está centrando en procesos de aromatización de metano para la obtención de benceno, tolueno y xileno, así como en procesos de reformado oxidativo de etanol y de glicerol. Además también se están desarrollando estudios fluidodinámicos en RLFZ con cambios de sección para analizar la transferencia de sólidos entre las dos zonas y el contacto sólido-gas en su interior.

Ampliando el campo de investigación del CREG, se han estudiado sistemas multifuncionales de otras universidades donde destaca la incorporación de membranas en procesos llevados a cabo en lechos fluidizados los cuales han provocado, bien por una distribución selectiva de reactivo o por la retirada selectiva de un producto de la reacción, un aumento en el rendimiento de los procesos llevados a cabo. Bajo este conocimiento el CREG decidió implantar ya en 2005 la tecnología de las membranas en el RLFZ para la deshidrogenación de propano [4,7,8]. El objetivo es obtener un incremento en el rendimiento global del proceso, el cual lleva asociado un aumento en la formación de coque, efecto mitigado con el uso del reactor de dos zonas. Así se lograría aunar la principal ventaja que aportan las membranas al proceso (mejora del rendimiento) solucionando el principal inconveniente que éstas poseen (mayor formación de coque) al trabajar con el RLFZ, el cual aportaría su principal ventaja, el poder trabajar en continuo por regeneración in-situ del catalizador en la zona inferior del sistema.

A continuación se muestra un diagrama con la evolución histórica de los estudios que ha ido realizando el CREG hasta la fecha. Además, en la Figura A.3 se pueden observar las diferentes modificaciones realizadas a los RLFZ empleados.



- (1) R. Ramos, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. [47]
- (2) J. Soler, J.N. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. [43]
- (3) C. Callejas, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. [44]
- (4) O. Rubio, J. Herguido y M. Menéndez. [45]
- (5) J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [3]
- (6) J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [46]
- (7) M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler y M.P. Gimeno. [48]
- (8) M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [27]
- (9) M.P. Gimeno, Z.T. Wu, J. Soler, J. Herguido, K. Li y M. Menéndez. [4]
- (10) M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [6]
- (11) Julián [7]
- (12) Medrano [8]

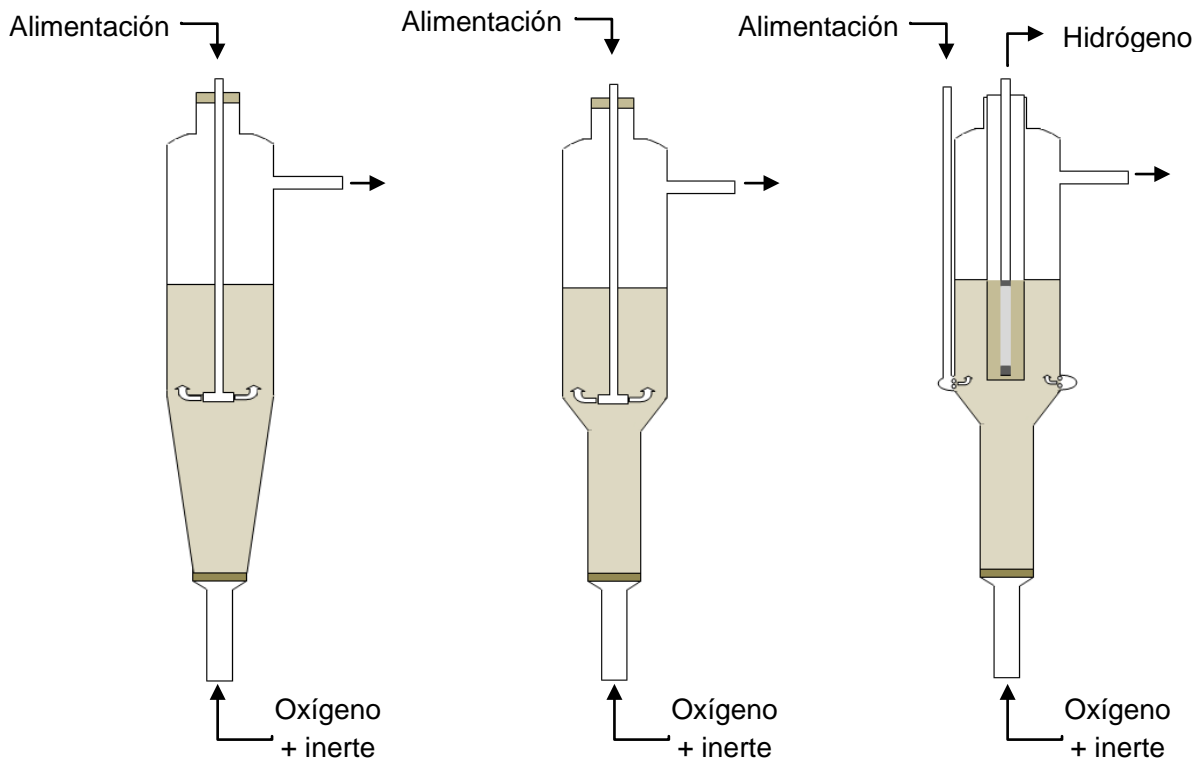


Figura A.3 Otras configuraciones del RLFDZ empleados por el CREG. RLFDZ con cambio de sección progresivo (izquierda); RLFDZ con cambio brusco de sección (centro); RLFDZ con cambio brusco de sección + Membrana permeaselectiva al H₂ (derecha)

A.5) Reactores de membrana:

Considerando la definición dada por la IUPAC [49] un reactor de membrana es aquel dispositivo capaz de integrar simultáneamente una reacción (reformado oxidativo, reformado con vapor, etc.) y una separación por la acción de una membrana dentro de un mismo dispositivo físico. Así, las membranas no actuarían únicamente como agente separador, sino que tendrían influencia directa sobre la reacción en sí misma.

Las limitaciones que poseen este tipo de reactores radican en la adaptabilidad de la membrana tanto al reactor como al proceso. Por lo general se pueden distinguir dos tipos de membranas, las poliméricas y las inorgánicas o cerámicas [49]. Las membranas poliméricas permiten mejorar procesos que se llevan a cabo a bajas temperaturas, pero resultan inoperativas cuando las condiciones de reacción son agresivas. Es por eso que actualmente las investigaciones se están centrando en la implantación de membranas inorgánicas o cerámicas, al poseer una mayor estabilidad térmica, resistencia química y resistencia física, si bien es cierto que se encuentran todavía en fase de desarrollo e investigación.

Dentro de los diferentes reactores de membrana existentes [49] destacan algunos conocidos genéricamente como *Reactores de Membrana catalíticos* (CMR), *Reactores de Membrana de Lecho Fijo* (PBMR), *Reactores de Membrana Catalíticos no permeoselectivos* (CBMR) o los *Reactores de Membrana de Lecho Fluidizado* (FBMR).

Estos reactores se emplean para llevar a cabo reacciones limitadas por la conversión de equilibrio. De hecho, la capacidad de separación de las membranas es utilizada para la mejora del comportamiento de un sistema catalítico, pudiendo ser desglosadas las aplicaciones de los reactores de membrana en dos grandes grupos: la separación selectiva de un producto (aplicación extractora) o adición selectiva de un reactante (aplicación distribuidora).

El proceso más ampliamente estudiado en este tipo de reactores está basado en el empleo de membranas inorgánicas de Pd para la retirada selectiva de H₂ en procesos de deshidrogenación de alcanos y en procesos de reformado catalítico. En estos procesos limitados por el equilibrio termodinámico es posible, mediante la retirada selectiva del H₂, aumentar de forma considerable la conversión y rendimiento del proceso. El principal problema para su implantación industrial radica en el elevado coste del Pd así como un notable incremento de deposición de sustancia carbonosa en la superficie del metal al trabajar en un proceso continuo, inhibiendo la acción de retirada de H₂ y provocando una acusada disminución en la conversión del proceso [49].

Por todo ello se ha desarrollado la aplicación de un reactor de membrana acoplado a un reactor de lecho fluidizado de dos zonas, con la intención de aunar las ventajas que posee el primero (incremento del rendimiento del proceso en reacciones limitadas por el equilibrio termodinámico) con las del segundo (posibilidad de trabajar en continuo sin pérdida de rendimiento). De tal forma sería posible superar las limitaciones que ofrece un reactor de membrana incrementando de forma notoria el rendimiento del proceso a nivel industrial.

A.6) Integración de procesos: Reactor multifuncional:

En el presente proyecto se ha utilizado el reactor diseñado durante el último estudio, el cual se basaba en antiguos RLFDZ con cambios de sección así como en el reactor de RLFDZ+M existente [7]. En este caso se aprovecha el cambio de sección entre la zona inferior y la superior para permitir trabajar con diferentes velocidades de flujo, de forma que sea posible ajustar de una forma más eficiente los caudales de entrada al reactor en las diferentes zonas. Así, éste se compone de dos tubos de cuarzo conectados entre sí formando un ángulo de 60° (cambio de sección), donde la zona inferior corresponde a la zona de regeneración del catalizador y posee un diámetro interno de 1,6cm, mientras que la superior posee un diámetro interno de 3,0cm. El ángulo de 60° supone un cambio de sección suficientemente gradual (no muy brusco) para evitar la aparición de regiones de lecho no-fluidizadas (zonas muertas), de acuerdo con los estudios fluidodinámicos que se llevan a cabo de forma paralela en el grupo CREG. La distribución de gases en la zona inferior se realiza a través de una placa porosa de cuarzo con diámetros de poro entre 30 y 50 μm , mientras que la distribución de reactivo en la zona de reacción ha sufrido una variación respecto al diseño anterior [7,27] para llevar a cabo la deshidrogenación de propano. Ahora la distribución de la misma se realiza desde la zona superior del reactor a través de una varilla distribuidora de cuarzo de 4mm de diámetro externo que baja hasta el punto donde comienza el cambio de sección (Figura A.4). En el modelo anterior esta distribución se realizaba desde un lateral a través de una camisa perforada en el punto final del cambio de sección (Figura A.4), lo que provocaba que la mezcla entre las dos zonas del reactor no fuera tan eficiente como la deseada. Con esta nueva disposición de entrada del reactivo es posible ajustar la altura relativa de las dos zonas provocando un mejor contacto y paso de sólido entre las fases.

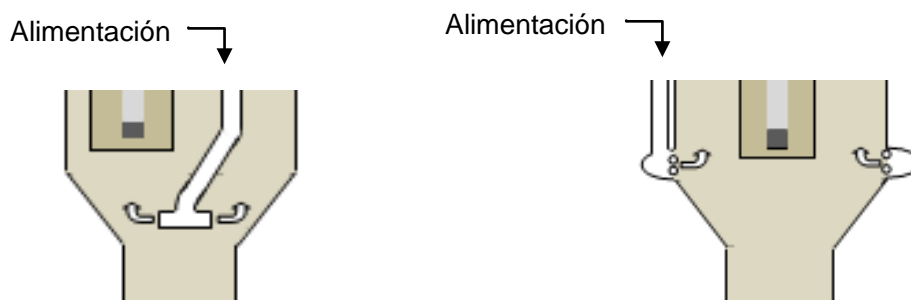


Figura A.4 Modificación del punto de la alimentación al proceso. Entrada desde la parte superior (izquierda) y entrada desde una camisa lateral perforada (derecha)

Tras diseñar el RLFDZ es posible acoplar la membrana desde la zona superior y en paralelo con la alimentación de reactivo. Al trabajar con una membrana de fibra hueca, y con el objetivo de protegerla de las partículas sólidas de catalizador, ésta se introdujo en una carcasa de acero poroso de 1,1cm de diámetro externo y tamaño de poro de $40\mu\text{m}$. La conexión entre la carcasa y la membrana se realizó empleando *Araldit*, una resina epoxi de sellado, mientras que el resto de conexiones de entradas y salidas de gases del reactor se realizaron con tuberías de silicona.

En cambio, la membrana comercial permite su introducción directa dentro del lecho de catalizador. Como la membrana posee una longitud insuficiente, se realiza la unión entre la parte externa de la membrana (tubería de acero de 3/16") con tubería de acero de 1/8" mediante una conexión reductora. De esta forma es posible aumentar la longitud total de la membrana y, atravesando un tapón de silicona a la tubería de acero añadida, anclarlo de forma estanca al reactor.

El principal problema que podía aparecer estaba asociado al deterioro de las tuberías de silicona por la acción del calor, ya que se operaba en rangos de temperatura entre 500 y 575°C pero, al encontrarse éstas suficientemente alejadas del horno calefactor, en ningún caso se alcanzaron temperaturas superiores a 100°C en dichos puntos, por lo que desapareció esta posibilidad.

De este modo, se adaptó el RLFZD+Membrana a la instalación para realizar el estudio de la reacción de deshidrogenación de propano, con el objetivo de comprobar la afección al desarrollo del proceso de la retirada selectiva del H₂ producido en la reacción, y encontrar un estado estacionario de operación, por la acción de las dos zonas del lecho fluidizado, que remedien el problema de deposición de materia carbonosa causada por la acción de la membrana. En la Figura A.5 se puede observar el esquema básico del reactor de membrana.

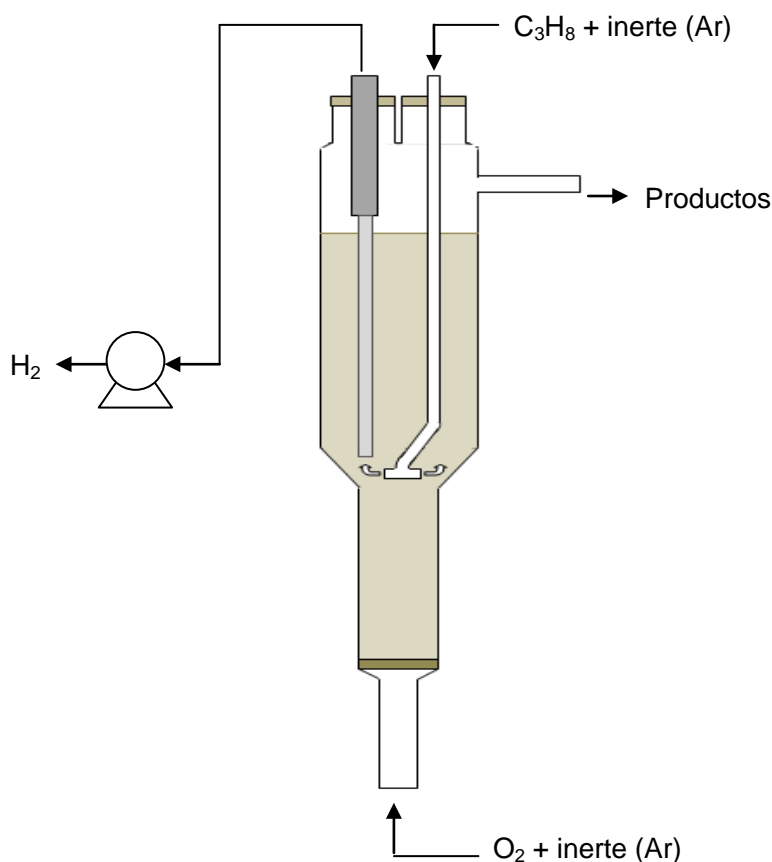


Figura A.5 Esquema básico del RLFZD con membrana permeoselectiva a H_2 empleado durante la investigación.

ANEXO B

MEMBRANAS. SÍNTESIS, PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN

Una membrana es una fase permeable, generalmente con forma de film delgado, de una amplia gama de materiales, que comprende desde sólidos inorgánicos hasta diferentes polímeros. Su principal objetivo es controlar el intercambio de materia entre dos fases fluidas adyacentes actuando de forma selectiva como si de una barrera se tratase para separar las diferentes especies, bien por tamizado o mediante un control de la tasa de permeación a su través. Los procesos asociados al transporte a través de la membrana son el resultado de un flujo forzado asociado en su mayoría con gradientes de presión, temperatura, concentración o potencial eléctrico entre las dos fases adyacentes [50].

Gran parte de los progresos asociados a la separación con membranas o reactores de membrana han tenido lugar durante los últimos años, principalmente en el desarrollo de nuevos materiales capaces de soportar elevadas temperaturas y/o tener una elevada resistencia mecánica. Por lo general las membranas inorgánicas ofrecen una serie de ventajas respecto a las orgánicas, como mayor estabilidad a altas temperaturas (>373 K) y buena resistencia química y mecánica. La síntesis de materiales inorgánicos microporosos o densos estables para la preparación de membranas es el factor clave para provocar un incremento en el número de aplicaciones de procesos catalíticos empleando separaciones con membranas.

Las membranas porosas con un diámetro medio de poro >50nm son calificadas (según la IUPAC) como macroporosas, mientras que aquellas con un tamaño de poro comprendido entre 2 y 50nm son mesoporosas; las membranas microporosas tendrían un diámetro medio de poro inferior a 2nm. En la Tabla B.1 se muestran sus principales características con referencia a la permeación de H₂.

Tabla B.1 Diferentes características de las membranas porosas y densas [50].

Membrana	$\varnothing_{\text{poro}}$ (nm)	Mecanismo de difusión	$\alpha_{\text{H}_2/\text{otro gas}}$	Permeabilidad a H ₂	Pérdida de reactante
Macroporosa	>50	Poiseuille (flujo viscoso)	1	Muy alta	Alta
Mesoporosa	2-50	Knudsen	$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 3,74$	Alta	Media
Microporosa	>2	Proceso activado	Alta	Media	Baja
Densa	-	Fick	Infinita	Muy baja	-

Las membranas macroporosas no muestran selectividad respecto a otro gas debido a su elevada permeabilidad a través de sus poros. Las membranas mesoporosas poseen una baja selectividad por su mecanismo de difusión tipo Knudsen, por lo que la separación sólo se ve afectada por el tamaño molecular de los gases.

En el lado opuesto, las membranas densas de paladio presentan una selectividad infinita a hidrógeno. El nivel de permeabilidad está limitado por el espesor de la membrana, el cual determina su resistencia mecánica y durabilidad. Además evitan el problema de

“*pérdida de reactante*”, el cual tiene lugar al emplear otro tipo de membranas en los reactores de membrana. El uso de membranas densas de paladio comerciales (espesores de 100-150 μm) presenta dos grandes inconvenientes [50]: a) el flujo de hidrógeno es pequeño, y b) las membranas son mucho más caras debido al coste del paladio.

El mecanismo de transporte del hidrógeno a través de las membranas de paladio está asociado a la interacción de los átomos de hidrógeno con el metal. El H_2 se disocia sobre la superficie de la membrana y, posteriormente, se disuelve en la matriz de Pd. Por último, el hidrógeno mono-atómico difunde hacia el otro lado de la membrana debido a la ΔP_{H_2} a ambos lados de la misma donde se recombina. Otros estudios han demostrado que ningún otro gas es capaz de permear con este mecanismo a través de la capa de Pd [50].

Alcanzar el compromiso entre selectividad y permeabilidad es uno de los objetivos en el campo de las membranas. La idea es depositar finas capas de material con elevada selectividad sobre soportes de elevada permeabilidad. De hecho, las membranas porosas son empleadas como soporte para capas muy finas y uniformes de metales selectivos como el paladio o aleaciones de paladio. Estas membranas ofrecen la ventaja de conservar elevadas selectividades a hidrógeno, mejorando su flujo de permeación.

Dentro de los diferentes métodos reportados en la literatura especializada para la deposición de finas capas del metal destacan [50]: deposición física de vapor, deposición química de vapor, implementación iónica, gel-sólido, electrodeposición, deposición a láser y pirolisis térmica. La elección de un método u otro depende de muchos factores, como del sustrato, soporte, la naturaleza de la aplicación, la facilidad en la deposición, el espesor requerido, el coste, la superficie de contacto, la forma geométrica o pureza. A escala de laboratorio los principales requerimientos son el espesor, la impermeabilidad y la duración. En muchos casos, donde la capa de paladio es menor que unos micrómetros, el flujo de hidrógeno es inversamente proporcional al espesor [50].

Para el presente proyecto se han empleado una membrana de fibra hueca de aleación Pd/Ag suministrada por el grupo de investigación de Ingeniería Química dirigido por el Dr. K. Li del *Imperial College* de Londres (UK) y una membrana comercial de Pd/Ag suministrada por la empresa *Rebresearch* [51].

B.1) Síntesis de membranas cerámicas de fibra hueca:

El procedimiento utilizado en la síntesis de la membrana de fibra hueca, llevada a cabo por el grupo del Dr. K. Li a partir de precursores poliméricos, es el descrito en la literatura [13,52]. El proceso consta de tres grandes etapas: preparación de la suspensión para hilado por “spinning”, hilado de los precursores de la fibra hueca cerámica y sinterización final.

La suspensión a mecanizar para fabricar la membrana de fibra hueca de alúmina contiene, en esencia: polvos de alúmina, aditivos, aglomerantes y disolventes. Al seleccionar los polvos a utilizar, es preciso tener en cuenta el tamaño de partícula, la distribución y su forma. Estos factores afectan decisivamente a la porosidad, el tamaño de poro y la distribución de tamaños de poro de la fibra final [53]. La relación de materiales empleados se muestra en la Tabla B.2.

Tabla B.2 Materiales utilizados en síntesis de la fibra hueca cerámica [13,52]

Compuesto	Fracción	Función
Polvo de alúmina	0,01 μ m: 0,05 μ m: 1 μ m (1:2:7)	Material de membrana
Polisulfonato (PESf)	-	Aglomerante
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	-	Disolvente
Arlacel (P135)	-	Aditivo

En primer lugar se dispersan los polvos de alúmina (58,7%peso) en el disolvente para disgregar los aglomerados ligeros, crear una capa de dispersante sobre las partículas primarias y mantenerlas alejadas mediante efectos estéricos o electrostáticos. Para ello, se disuelve una determinada cantidad de dispersante y después se añade el polvo cerámico.

Luego se añaden el aglomerante (6,1%peso) (en polvo o diluido). La mezcla se agita durante 48h [52] hasta que los aglomerantes quedan disueltos y la suspensión gana viscosidad con el tiempo. En esta fase se ajusta la “spinnability”, parámetro que mide la capacidad de controlar el modelado de las fibras. El ajuste se realiza modificando la viscosidad de la suspensión añadiendo aditivos o aumentando la concentración en polvo de alúmina hasta alcanzar la requerida. Se dice que una solución es “spinnable” cuando $\mu_{\text{susp}} \geq 10$ Poise, donde las fibras pueden ser mecanizadas a través de un orificio [54].

A continuación, se acondiciona la suspensión (“pre-spinning”), desgasificándola para eliminar el aire que haya podido quedar retenido durante el proceso de mezcla (las burbujas de aire pueden causar defectos en los precursores de membrana). La técnica utilizada es la “*aspiración parcial con agitación*” (desgasificación a vacío durante 2h y presurización de la suspensión a 7-20 psig con N₂).

Tras preparar la suspensión, ésta puede ser extruida para dar forma a la membrana. El proceso de spinning para formar las fibras huecas cerámicas se lleva a cabo por extrusión en una máquina de hilado de fibras, haciendo pasar la suspensión a través de un orificio de D_{interno} y D_{externo} de 1,2 y 3mm respectivamente. La extrusión se realiza dentro de un recipiente de 120L conteniendo agua [53] que actúa como coagulante. Además también se bombea agua por la zona interior del orificio para coagular la parte interna de la fibra hueca. Para ello se emplean caudales que varían desde 3 hasta 21 mL/min. La velocidad de extrusión de la suspensión para spinning y el caudal de coagulante interno se controlan y monitorizan mediante dos bombas Harvard PHD 22/2000 Hpsi.

Tras ser extruida hay que acometer el proceso final de sinterización. Para ello, antes de someter a la membrana a calentamiento, y con el fin de eliminar las trazas de disolvente de las membranas de fibra hueca, éstas se lavan en agua, la cual debe reemplazarse periódicamente cada 48 horas. Finalmente, para sinterizar los precursores de la membrana de fibra hueca es necesario realizar un proceso en tres etapas:

En primer lugar se calientan las membranas a razón de 2°C/min hasta 600°C (partiendo del ambiente) manteniendo la temperatura durante 2 horas. De esta forma se logra vaporizar progresivamente el agua de lavado restante (presinterización), secando los precursores de membrana. Además, se disminuye el riesgo de fractura debido al estrés térmico. Durante esta fase se produce la termólisis, donde se queman los componentes orgánicos que pudieran estar presentes y que generan defectos en la futura membrana.

Posteriormente se incrementa la temperatura hasta 1000°C a razón de 5°C/min y se mantiene durante 2 horas. En este caso se acondiciona la membrana para el posterior calentamiento hasta 1200-1600°C a razón de 5°C/min y mantenimiento de 4h donde se produce la sinterización de la fibra hueca. En esta última etapa se cambia el movimiento de las partículas en las fibras precursoras en función del cambio en la densidad total, del comportamiento de los granos gruesos (*grain coarsening*) y del cerramiento de poros (*pore closing*). Durante el proceso final de sinterización se produce difusión superficial, evaporación-condensación, difusión en el contorno de grano, difusión en el entramado (*lattice diffusion*), flujo viscoso y flujo plástico; aunque únicamente las cuatro últimas producen densificación y contracción. De este modo, pueden ser controladas las características microestructurales de la membrana para conseguir las propiedades deseadas (alta densidad, pequeño tamaño de poro, microestructura homogénea, etc.).

Finalmente, un extremo de la membrana cerámica de fibra hueca se sella con esmalte, mientras que el otro se mantiene abierto y la superficie externa se esmalta dejando libre aproximadamente unos 6 cm (próximos al extremo sellado), donde se depositará la aleación de paladio y plata.

En la Figura B.1 se muestra un esquema simplificado de las etapas involucradas en el proceso de preparación de la membrana de fibra hueca.

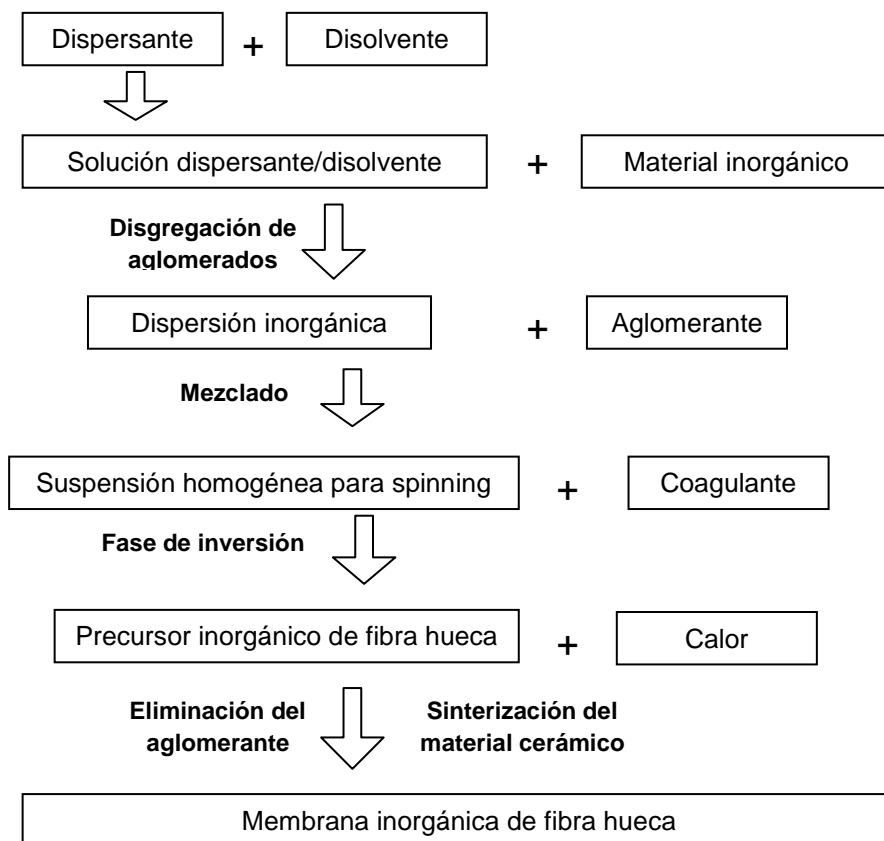


Figura B.1 Esquema de las etapas involucradas en la fabricación de membranas cerámicas de fibra hueca [55].

En la Figura B.2 se puede apreciar el aspecto que alcanzan las membranas inorgánicas de fibra hueca tras su proceso de fabricación.

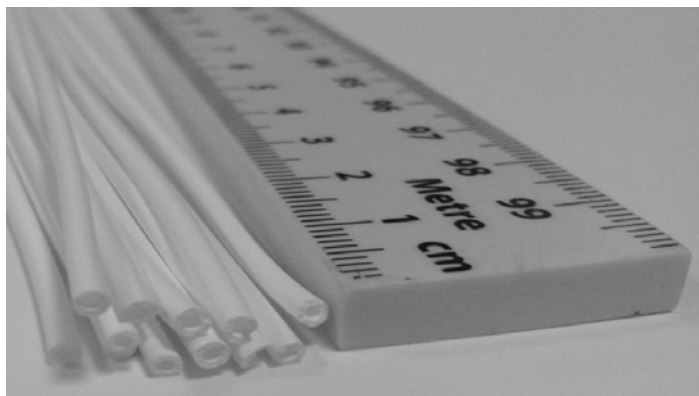


Figura B.2. Aspecto visual de membranas inorgánicas de Al_2O_3 de fibra hueca.

B.2) Deposición del Pd/Ag sobre la membrana cerámica de fibra hueca:

La deposición del Pd y el proceso de activación han sido llevados a cabo por el grupo de investigación del Dr. K. Li siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [13,56]. En primer lugar, se limpia y activa el soporte de fibra hueca de alúmina mediante un proceso convencional Pd-Sn que consiste en una serie de inmersiones sucesivas en una disolución de SnCl_2 y PdCl_2 a temperatura ambiente, a fin de facilitar la uniformidad de la capa de Pd/Ag a depositar [57]. Entre cada inmersión se realiza una limpieza del soporte con una disolución 0,1M de agua desionizada y HCl. El proceso de activación se repite hasta 6 veces, tras el cual la superficie del sustrato adquiere un color marrón. Posteriormente se realiza la deposición de la capa de Pd y Ag directamente sobre el soporte de fibra hueca, mediante una técnica secuencial de *electroless plating (ELP)* [13] usando un baño cuyas Características se muestran en la Tabla B.3 [58,59]. Por último, las membranas de Pd/Ag son secadas en un horno a 120°C durante 2 horas antes del proceso de templado, el cual se lleva a cabo a 400°C durante 24 horas en un flujo de H_2 de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ con el objetivo de permitir la difusión de la plata sobre la matriz del paladio [60]. La elección del método de deposición se ha realizado según los requerimientos principales de la membrana: bajo espesor, continuidad de capa e impermeabilidad.

Tabla B.3 Características del baño de Pd utilizado en electrodeposición [58,59]

Componentes	Baño de Pd	Baño de Ag
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4 g/L	-
AgNO_3	-	0,519 g/L
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40,1 g/L	40,1 g/L
NH_4OH (28%)	198 mL/L	198 mL/L
N_2H_4 (1 M)	5,6 mL/L	5,6 mL/L
pH	10-11	10-11
T^a	333 K	333 K

En la figura B.3 se muestra un esquema básico del proceso de deposición del paladio según la técnica ELP descrita anteriormente.

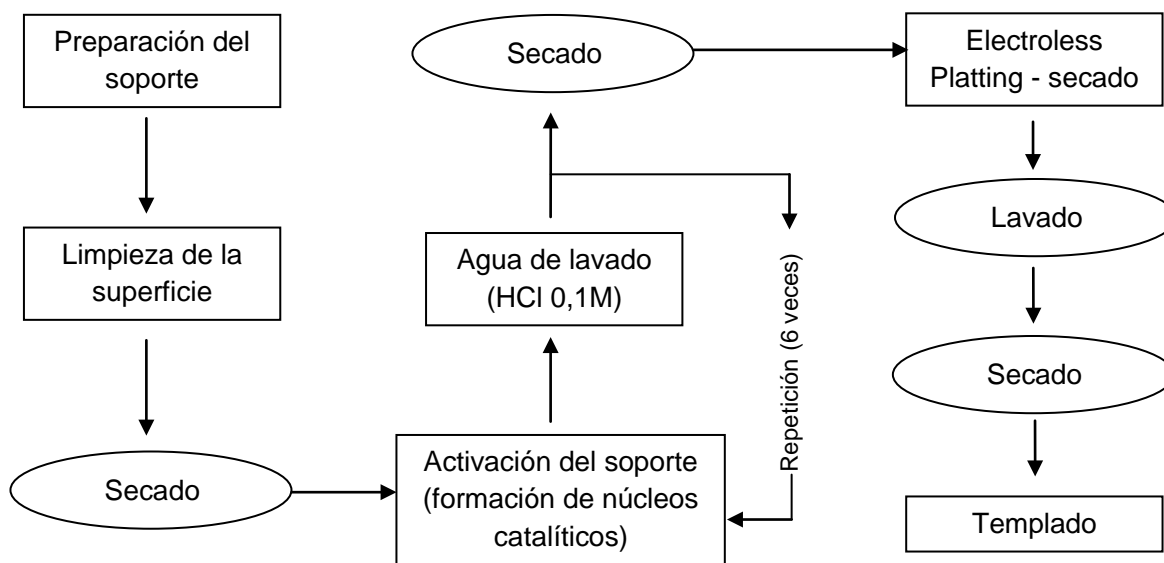


Figura B.3 Esquema del procedimiento en la técnica “Electroless metal deposition” [50]

La deposición por “electroless plating” se basa en el principio de la reducción autocatalítica controlada de los complejos metálicos metaestables en contacto con la superficie de deposición [50]. El complejo amínico de paladio, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, así como el AgNO_3 , se utiliza para depositar capas finas en presencia de un agente reductor (hidracina, N_2H_4). Normalmente, para tener una capa uniforme, la superficie debe ser limpiada y activada con núcleos de paladio en una solución de activación.

Entre las ventajas que ofrece esta técnica destaca la uniformidad de los depósitos metálicos en superficies de cualquier geometría. El paladio y algunas de sus aleaciones son de los pocos metales que pueden depositarse por esta vía. Por el contrario, este método no está exento de problemas, destacando en particular [61]:

- El control del espesor no es sencillo.
- Una posible descomposición del baño puede inducir a costosas pérdidas de paladio.
- La pureza del depósito no está garantizada

B.3) Caracterización de las membranas de fibra hueca:

Una etapa importante antes de emplear una membrana para cualquier proceso de separación o en un sistema de reacción es su caracterización, tanto en términos morfológicos como de permeación.

Para caracterizar las membranas morfológicamente se emplea la técnica de “Scanning Electron Microscopy (SEM)”, la cual consiste en fotografiar las diferentes zonas de la membrana empleando aumentos hasta niveles microscópicos. En la Figura B.4 se muestra la caracterización de la fibra hueca mediante la técnica SEM realizada por el

grupo de investigación del Dr. K. Li en una de las membranas de fibra hueca que posteriormente emplearon para la deposición del Pd/Ag.

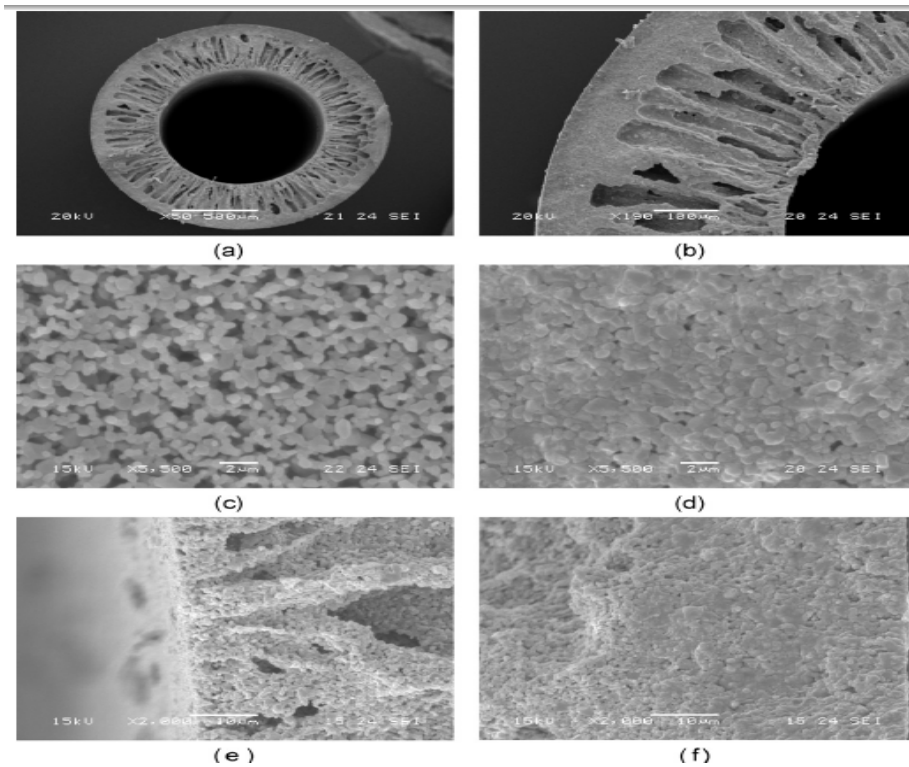


Figura B.4. Imágenes SEM del sustrato de fibra hueca asimétrica de alúmina sinterizada a 1723 K durante 4h: (a) vista de la sección, (b) sección ampliada, (c) superficie interna, (d) superficie externa, (e) borde interno y (f) borde externo [13].

Una vez depositada la capa de Pd/Ag sobre la superficie no esmaltada de la fibra hueca se puede apreciar a través de la técnica SEM cómo queda distribuido el metal. En la Figura B.5 se muestran las imágenes tomadas por el grupo de investigación del Dr. K. Li para las membranas de Pd/Ag que ellos fabrican [57].

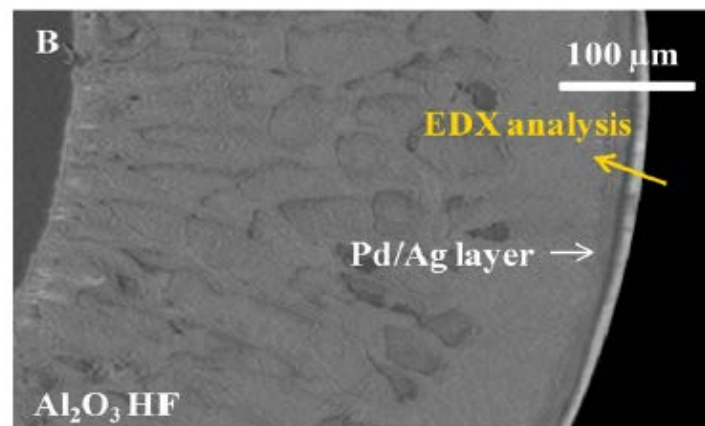


Figura B.5 Imágenes SEM para la sección transversal de la fibra hueca de Al_2O_3 después de haber depositado la capa de Pd/Ag [57].

Tras caracterizar la membrana de una forma morfológica hay que caracterizar el flujo de permeación de H_2 que es posible separar de forma selectiva a través de la capa de Pd/Ag. En la Figura B.6 se muestran los ensayos de flujo de permeación que realizó el grupo de investigación del Dr. K. Li para sus membranas [59].

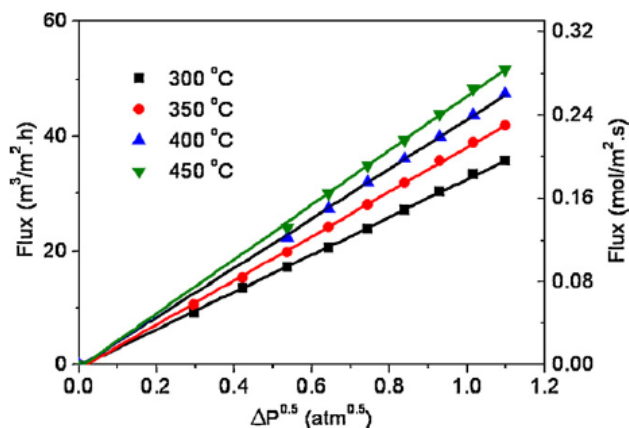


Figura B.6 Test de permeación de la membrana Pd/Ag en función de la fuerza impulsora [59]

B.4) Ensayos de permeación de las membranas:

Antes de someter las membranas a un sistema de reacción, es interesante caracterizar los flujos de hidrógeno que pueden permear de forma selectiva a través de las membranas disponibles. Para esta caracterización, denominada ensayo de permeación, se realiza el montaje experimental que aparece en la Figura B.7. La instalación consiste en un RLFZ sin cambio de sección, diseñado para introducir la alimentación de reactivo desde la zona superior. En este caso la apertura superior se aprovecha para acoplar un tapón de silicona que sujeta a la membrana de tal forma que quede un sellado estanco. Luego se conecta la bomba de vacío con el extremo abierto de la membrana mediante tuberías de silicona y nylon y conexiones rápidas. La alimentación es una mezcla de argón e hidrógeno que se introduce desde la parte inferior del reactor, mientras que la salida lateral se conecta mediante tuberías de nylon con el burbujímetro para medir el caudal de salida.

La metodología para medir el flujo de permeación a través de la membrana es:

- 1º) Diseñar una tanda experimental de mezclas H_2 -Ar con diferente concentración (%v/v), tal y como aparece en la Tabla B.4
- 2º) Para cada experimento medir en el burbujímetro el caudal de salida total de la mezcla de gases.
- 3º) Conectar la bomba de vacío para generar una diferencia de presión a ambos lados de la membrana.
- 4º) Para cada experimento medir en el burbujímetro el caudal de salida total de la mezcla de gases (con la bomba conectada)
- 5º) La diferencia en la medición entre 2º) y 4º) para cada mezcla de gases está asociada al flujo de H_2 que pasa a través de la membrana y que sale por la línea de vacío.

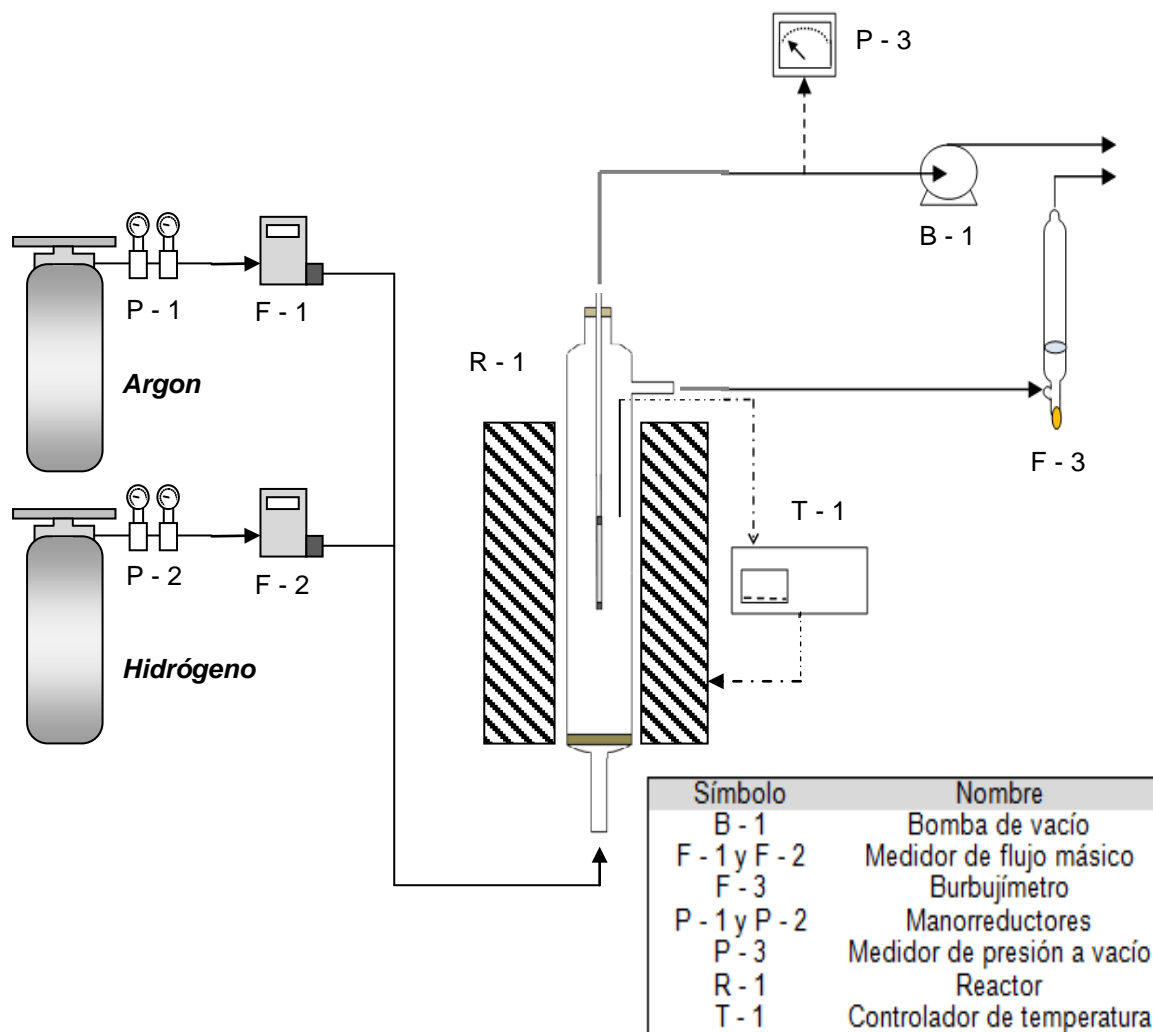


Figura B.7 Esquema experimental de la instalación para medir el flujo de permeación de H_2 a través de las membranas.

Tabla B.4 Tanda experimental de mezclas H_2 -Ar para realizar el ensayo de permeación

$X_{H_2,0}$ (v/v)	$X_{Ar,0}$ (v/v)	$V_{H_2,0}$ (mL/min)	$V_{Ar,0}$ (mL/min)
0,20	0,80	20	80
0,15	0,85	20	113
0,10	0,90	20	180
0,05	0,95	20	380

Al realizar los pasos detallados anteriormente a cada mezcla H_2 -Ar se estandarizan los resultados obtenidos para presentar las curvas de permeación de las membranas. En la Figura B.8 se muestran los resultados a diferentes temperaturas (en el Anexo G: "Cálculos" se propone un ejemplo de resultado de permeación).

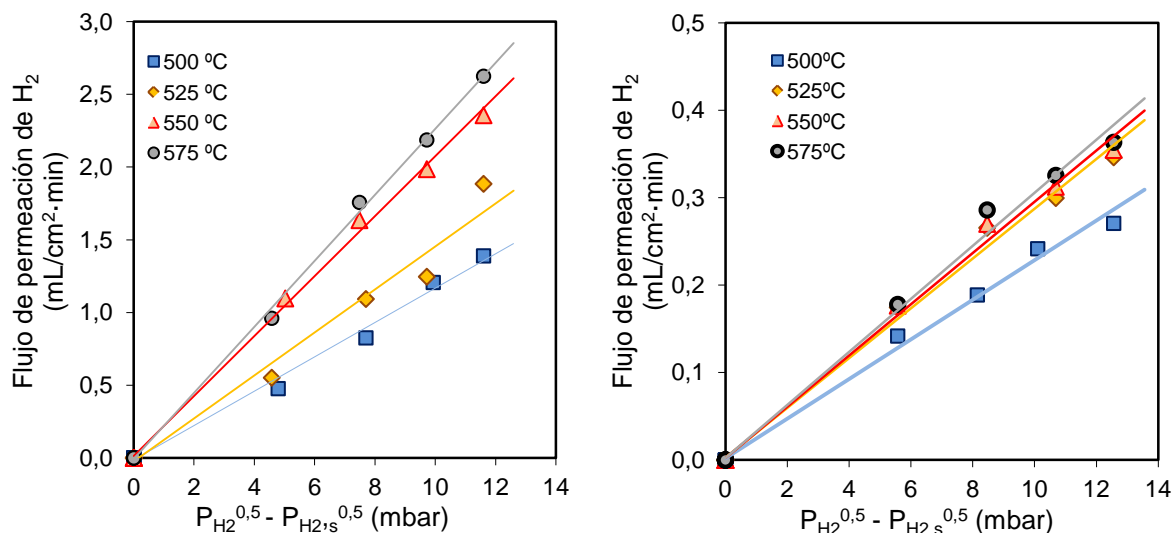


Figura B.8 Flujos de permeación de H₂ a través de las membranas de fibra hueca (izquierda) y comercial (derecha). Gas de dilución=Argon; P_{vacio}=2mbar; A_{membrana fibra hueca}=3,2cm²; A_{membrana comercial}=15,2cm²

Para expresar la permeación de H₂ a través de membranas debe representarse el flujo de permeación (en condiciones estándar) por unidad de área de superficie frente a la raíz cuadrada de la diferencia de presiones parciales de H₂ entre la zona externa e interna de la membrana, debiendo obtenerse una regresión lineal de los datos. De esta forma se observa que cuanto menor es la fuerza impulsora ($\Delta P^{0,5}$) menor es la permeación de H₂. Además, para asegurar que la permeación del H₂ respecto a otro gas es infinita debe realizarse otro ensayo con composición 100% en argon. En este último ensayo el caudal total de salida medido en el burbujímetro antes y después de conectar la bomba de vacío debe coincidir, asegurando la no-permeación de gases diferentes al H₂ y, por lo tanto, su selectividad infinita, cosa que ocurría en todos los ensayos mostrados en la Figura B.8.

B.5) La carcasa protectora:

Con el objetivo de proteger a la capa de Pd/Ag de la membrana de fibra hueca de la erosión por contacto directo con el lecho fluidizado, la membrana debe alojarse dentro en el interior de una carcasa. Para el presente estudio se diseñó una carcasa de acero 316 consistente en una tubería estandarizada de 0,8cm de diámetro interno y 1cm de diámetro externo con una longitud total de 24cm. A esta tubería se le han acoplado dos mallas de acero 316 de 40 μ m (para evitar el paso de sólido) y 1 mm (para conferir resistencia mecánica) cerradas por la parte externa con una longitud total de 6 cm. Así se consigue dirigir el flujo de gases de reacción a la capa permeable de las membranas. De esta forma se dispone de una carcasa abierta por la zona no porosa y con una longitud total de 30 cm que es ligeramente inferior a las membranas de fibra hueca.

Una vez preparada la carcasa protectora se puede introducir la membrana de fibra hueca en su interior. Esta membrana sobresale apenas 1 cm respecto de la carcasa. Este hecho resulta necesario para poder sellar la carcasa con la membrana por la zona donde se conecta la línea de vacío. Al realizar este sellado, únicamente van a poder salir los gases a través del interior de la membrana de fibra hueca, es decir, lo que haya permeado a través de la capa de Pd/Ag. Este sellado entre ambas membranas se realiza empleando

“Araldit”, una resina epoxi de alta temperatura. Se puede emplear este producto porque la zona de conexión con la línea de vacío queda fuera del horno, y por lo tanto no se alcanzan nunca temperaturas elevadas. También se probó a realizar el sellado con silicona de montaje, pero debido al mal agarre de esta silicona con el acero se desestimó la opción. En la Figura B.9 se muestra un esquema del proceso de la unión carcasa-membrana.

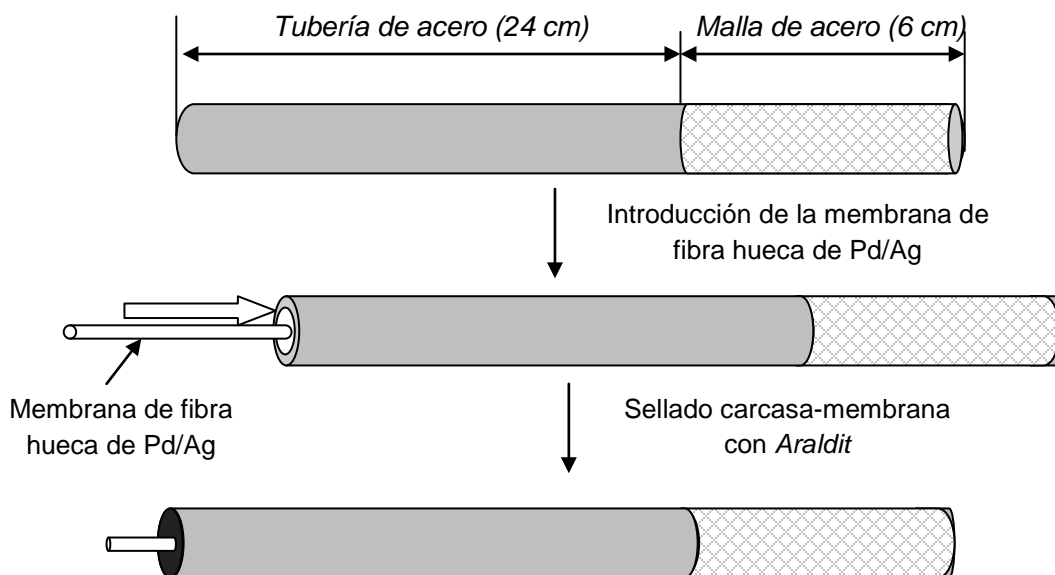


Figura B.9 Esquema del modelado del sistema carcasa-membrana.

El último paso es la integración del sistema carcasa-membrana con el RLFDZ. Para ello se emplean tuberías de silicona de diferentes secciones de tal forma que vayan ajustándose unas con otras quedando un sellado estanco. Además, con este sistema queda comprobado, tanto en frío como a temperatura de reacción, que no se generan fugas ni en la unión carcasa-membrana ni en el acople de ésta con el RLFDZ.

ANEXO C

EQUIPOS DE LA INSTALACIÓN Y REACTIVOS

Tanto los equipos que componen toda la parte experimental del proceso, como la lista de reactivos empleados en el estudio, se recogen en el presente anexo.

En la Figura C.1 se detalla el esquema experimental empleado en reacción para la deshidrogenación catalítica de propano.

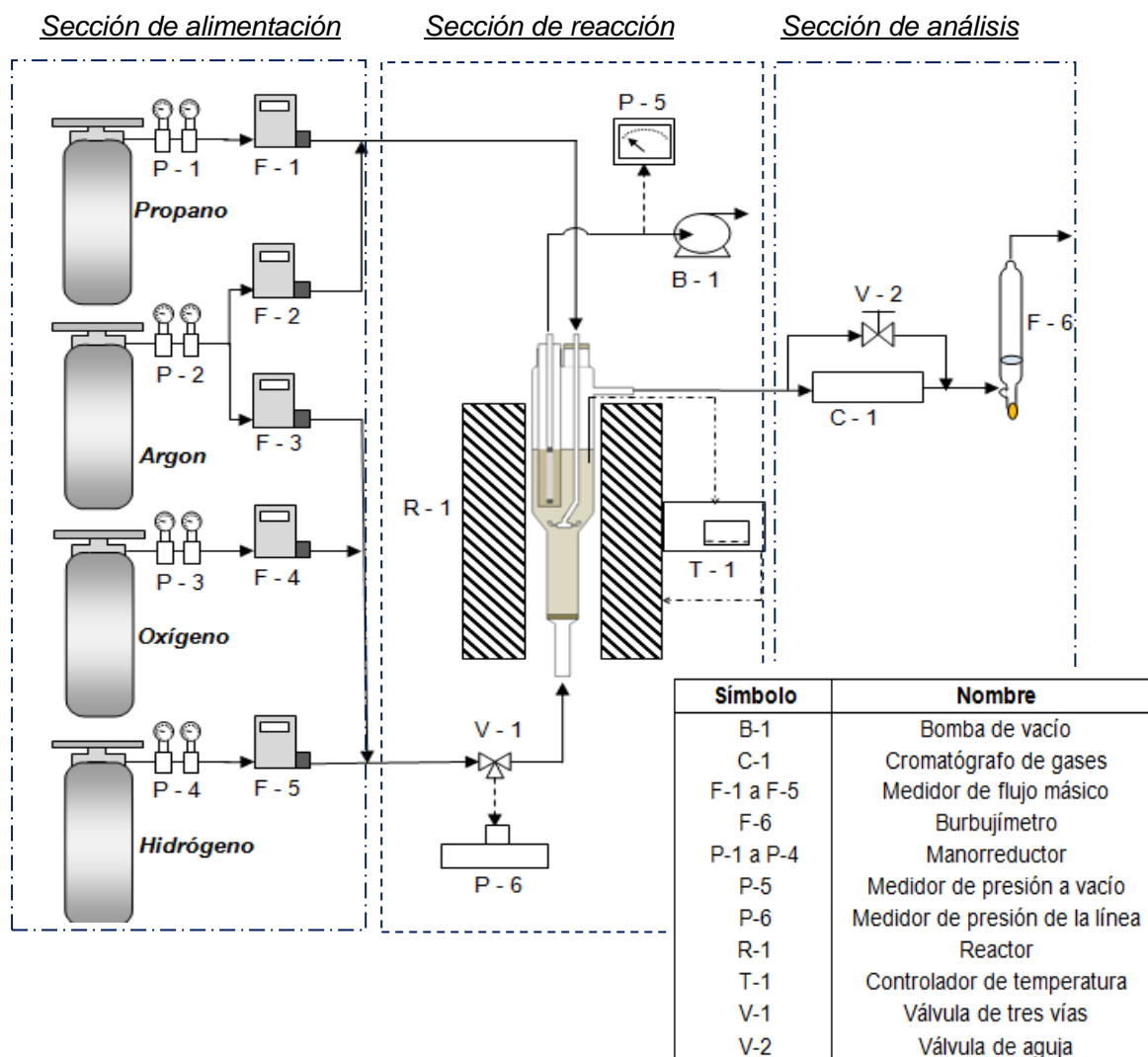


Figura C.1 Esquema básico de la instalación experimental para la deshidrogenación de propano

C.1) Sección de alimentación:

En la sección de alimentación son necesarios equipos que regulen el caudal que sale de las bombonas de reactivos (detallados en el apartado C.4). Éstos están compuestos por manorreductores (P1 a P4) con los cuales regular la presión, primero a la salida de la bombona de gas, y posteriormente en la línea de alimentación, y por controladores de flujo

másicos (F1 a F5), que permiten introducir un caudal determinado en la línea de alimentación. Los manorreductores son los suministrados junto a las bombonas, mientras que los controladores de flujo se detallan en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Modelos de los controladores de flujo másico

Controlador de flujo	Modelo	Fabricante
F-1	1 SLPM C ₃ H ₈	Alicat Scientific (MFC)
F-2	100 SCCM CH ₄	Alicat Scientific (MFC)
F-3	100 mln/min C ₃ H ₈	Brooks Instrument B.V.
F-4	20 SCCM O ₂	Alicat Scientific (MFC)
F-5	400 mln/min He	Brooks Instrument B.V.

Los medidores F-3 y F-5 son modelos que necesitan de un controlador externo (*Read Out & Control Electronic Mod. 0154, Brooks Instrument*), en los cuales se establece el porcentaje de apertura de la válvula del medidor, y no el caudal deseado, por lo que previamente deben ser calibrados. En la Figura C.2 se muestran estos equipos.



Figura C.2 De izquierda a derecha: Controlador digital de flujo másico (Alicat Scientific), medidor analógico (Brooks Instrument) y controlador digital de flujo másico (Brooks Instrument)

C.2) Sección de reacción:

En esta sección se distingue una válvula de tres vías (V-1) con la cual poder registrar la sobrepresión dentro del reactor mediante el transductor de presión por membrana (P-6). El reactor multifuncional (R-1) se encontraría alojado dentro de un horno eléctrico de 6cm de diámetro interno y 40cm de altura realizado en acero inoxidable y calentado por resistencias eléctricas internas rodeadas por una camisa cerámica. Dentro del reactor se sitúa un termopar tipo K conectado al controlador PID de temperatura (T-1), mientras que conectada a la membrana de fibra hueca está la bomba de vacío (B-1) para generar la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, midiéndose esta presión de vacío en el vacuómetro (P-5). Las características de cada uno de los equipos e imágenes de los mismos se detallan en la Tabla C.3 y en la Figura C.3 respectivamente.

Tabla C.2 Equipos de la zona de reacción

Equipo	Modelo	Fabricante
P-5	P445	Digitron
P-6	DVR 2	Vacuubrand
T-1	3116	Eurotherm
B-1	2P-3	Telstar



Figura C.3 De izquierda a derecha: transductor de presión (P445, Digitron), vacuómetro digital (DVR 2, Vacuubrand), controlador de temperatura (3116, Eurotherm), y bomba de vacío (2P-3, Telstar).

C.3) Sección de análisis:

Esta sección está conformada por el cromatógrafo de gases μ GC-R3000 (SRA Instruments) con su correspondiente software "Soprane" (C-1). Éste consta de tres canales formado por sendos módulos que incluyen tres columnas (MS5A 10mBF, PPQ 8m Var, Al_2O_3 10mBF) acoplados a un detector de conductividad térmica (TCD) y una bomba de vacío para la toma de muestras (Figura C.4). Además del cromatógrafo también hay en esta sección una válvula de aguja (V-2) con la que controlar la sobrepresión de la línea de reacción y desviar parte del flujo hacia la entrada del cromatógrafo y un burbujímetro (F-6) para la medición del caudal total de salida del sistema.



Figura C.4 Cromatógrafo de gases μ GC-R3000 de SRA Instruments

De todos los equipos involucrados en el sistema experimental, tanto los medidores de flujo másico como el cromatógrafo de gases, requieren de una calibración previa para su correcto funcionamiento (en el siguiente anexo se muestran las calibraciones realizadas).

C.4) Relación de reactivos utilizados:

En las siguientes tablas (C.3-C.5) se presentan detalladamente los reactivos utilizados, tanto para la síntesis del catalizador como los que intervienen en la reacción, incluyendo la botella de calibración del cromatógrafo.

Tabla C.3 Síntesis de soporte: MgAl₂O₄

Compuesto	Fabricante	Pureza	Composición (%)	Estado
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %	-	Sólido
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sigma-Aldrich	98 %	-	Sólido
NH ₄ OH	Sigma-Aldrich	5.0 N	-	Líquido

Tabla C.4 Impregnación del catalizador en los centros activos del soporte (Sn y Pt)

Compuesto	Fabricante	Pureza (%)	Composición (%)	Estado
SnCl ₂	Sigma-Aldrich	98 %	-	Sólido
H ₂ PtCl ₆	Sigma-Aldrich	Sol. Ac. al 8 %	-	Líquido
HCl	Quimipur	37 %	-	Líquido

Tabla C.5 Gases de reacción y de calibración.

Compuesto	Fabricante	Pureza (%)	Composición (%)	Estado
Argon	Linde S.A.	99,999	-	Gas
Hidrógeno	Praxair S.A.	99,999	-	Gas
Oxígeno	Linde S.A.	99,999	-	Gas
Propano	Linde S.A.	99,95	-	Gas
Patrón de calibración	Linde S.A.	99,999	H ₂ (9,34)	Gas
			CO (2,02)	
			CO ₂ (2,05)	
			C ₃ H ₈ (30,11)	
			C ₃ H ₆ (10,02)	
			C ₂ H ₄ (1,967)	
			CH ₄ (1,96)	
Ar (Resto)				

ANEXO D

CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

En el presente anexo se van a detallar las calibraciones realizadas a los equipos que necesitan de ello para la obtención de resultados. De los equipos especificados en el Anexo C, están sujetos a calibraciones previas los medidores de flujo que se guían por la apertura de la válvula y el cromatógrafo de gases. En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos en las calibraciones.

D.1) Calibración de los medidores de flujo:

Además de los controladores de flujo que se rigen por la apertura de la válvula, también se dispone de medidores-controladores digitales de gran precisión. Estos últimos se encuentran calibrados internamente para una gran cantidad de gases. Al seleccionar el gas de trabajo, el caudal marcado a la salida del medidor-controlador corresponde al caudal en condiciones estándar de 25°C y 1atm. Al realizar la comprobación se observa que realmente el caudal marcado corresponde al real de salida, es decir, se encuentran bien calibrados.

Los medidores de flujo másico que se controlan mediante el porcentaje de apertura de su válvula deben ser calibrados. Éstos son empleados en el sistema experimental para controlar el flujo de entrada de hidrógeno y argón desde la zona inferior del reactor. La calibración de ambos medidores se realiza variando el porcentaje de apertura de la válvula y registrando el caudal de salida para cada ocasión en un burbujímetro. Posteriormente se corrigen los caudales para asociarlos a las condiciones estándar de operación. Los resultados de la calibración se muestran en las Figuras D.1 y D.2.

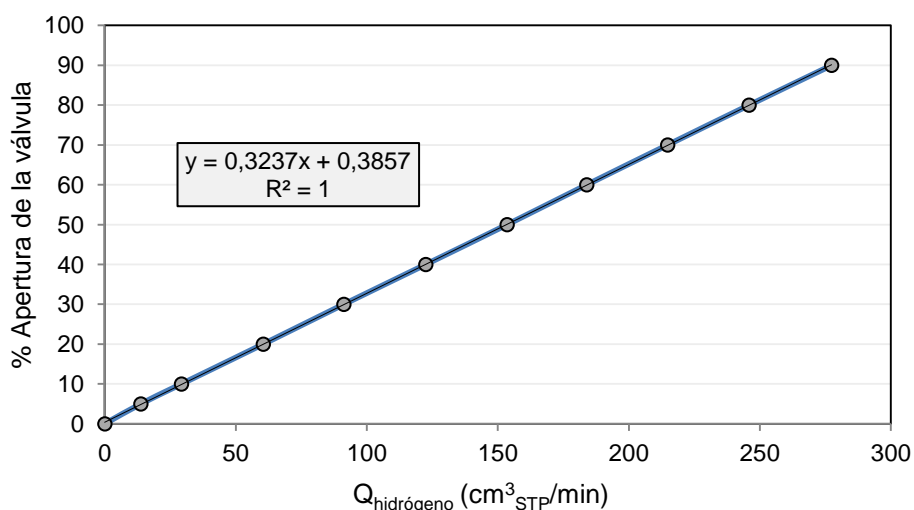


Figura D.1 Calibración del medidor Brooks Instrument para el flujo de hidrógeno. Modelo calibrado inicialmente de 0-400 mln/min He.

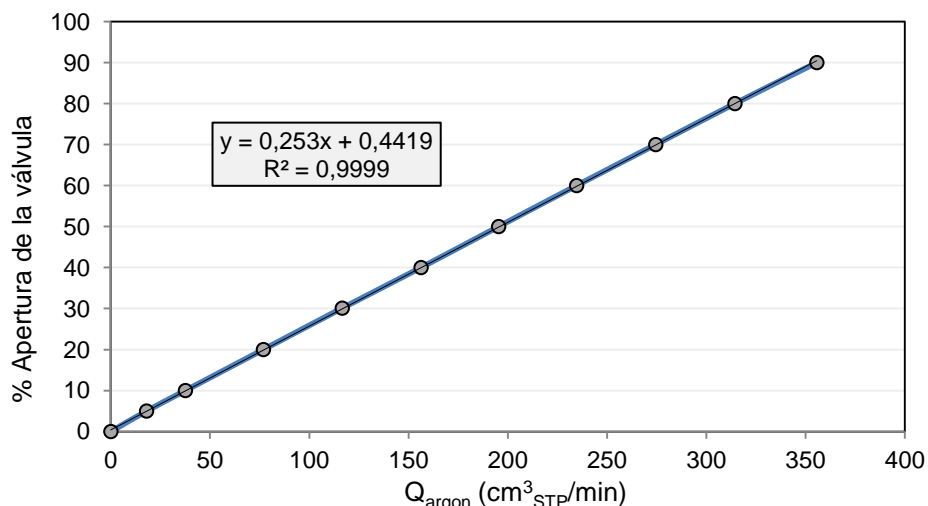


Figura D.2 Calibración del medidor Brooks Instrument para el flujo de argón. Modelo calibrado inicialmente de 0-100 mln/min C₃H₈.

De ambas calibraciones se observa como existe una gran regresión entre los datos obtenidos, por lo que a la hora de regular los caudales de hidrógeno y de argón pueden emplearse las Ecuaciones D.1 y D.2

$$\% \text{Apertura}_{\text{hidrógeno}} = 0,3237 \cdot Q_{\text{hidrógeno}} (\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{min}) + 0,3857 \quad \text{Ec D.1}$$

$$\% \text{Apertura}_{\text{argon}} = 0,253 \cdot Q_{\text{argon}} (\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{min}) + 0,4419 \quad \text{Ec D.2}$$

D.2) Calibración del cromatógrafo de gases μ -GC R3000:

Para determinar en el cromatógrafo la composición de los gases de salida del reactor es necesario realizar una calibración previa del mismo empleando un patrón de calibración de composición perfectamente conocida. Para ello se dispone de una mezcla de calibración idónea para el proceso de deshidrogenación de propano, ya que posee todos los gases involucrados en el proceso y concentraciones similares a los que se obtienen en reacción. La composición de la mezcla patrón se detalla en la Tabla D.1.

Tabla D.1 composición de la mezcla de calibración

Gas	Composición teórica (%v/v)	Composición real (%v/v) información del fabricante
H ₂	10	9,347
CO	2	2,023
CO ₂	2	2,055
CH ₄	2	1,968
C ₂ H ₄	2	1,967
C ₃ H ₆	10	10,02
C ₃ H ₈	30	30,11
Ar	Resto (42%)	Resto

El Software de análisis *Soprane* es el encargado de registrar el análisis de los gases en el cromatógrafo. En él es necesario acondicionar las columnas del cromatógrafo ajustando la temperatura, presión, tiempo de inyección y tiempo de análisis, de tal forma que se obtenga una óptima resolución en las áreas de los picos de los gases inyectados para su calibración.

A la par de encontrar una óptima resolución en los picos, se ha procedido a la identificación de éstos en los cromatogramas a partir de los tiempos de retención orientativos suministrados en el manual del instrumento. Así, el hidrógeno, metano y monóxido de carbono aparecen en la columna A (tamiz molecular), el dióxido de carbono, etileno y etano en la columna B (PlotQ) y el propano y propileno en la columna C (alúmina). Tras realizar numerosos pinchazos y ver cómo tanto la resolución de los picos como su área eran muy uniformes, se han obtenido los resultados de la calibración. En las Tablas D.2 y D.3 se detallan las condiciones de las diferentes columnas del cromatógrafo y los resultados de la calibración respectivamente.

Tabla D.2 Condiciones de operación de las columnas del cromatógrafo

	Columna A	Columna B	Columna C
T _{inyección} (°C)	90	65	75
T _{Columna} (°C)	100	70	80
t _{inyección} (ms)	5	175	0
t _{análisis} (s)	120	120	120
P _{columna} (psi)	40	20	32
Sensibilidad	Alta	Alta	Estándar

Tabla D.3 Áreas de pico en la calibración de gases

	Composición en el patrón (%v/v)	Área de pico (u.a.)	t _{residencia} (s)	Columna
H ₂	9,347	77806	42,1	A
CO	2,023	1062	76,1	A
CO ₂	2,055	88960	45,5	B
CH ₄	1,968	2697	78,0	A
C ₂ H ₄	1,967	85914	50,8	B
C ₃ H ₆	10,02	19120	27,7	C
C ₃ H ₈	30,11	57497	23,9	C
C ₂ H ₆	1,967	85914	53,7	B

En la Tabla D.3 se añade el etano, al ser un gas que aparece en reacción pero que no está presente en la mezcla de calibración. Como la relación existente de área de pico entre el propano y propileno es la misma que la relación de composición (C₃H₈:C₃H₆ = 3:1), es decir, una misma composición registraría un área muy similar de ambos componentes, se decide que la calibración realizada para el etileno es idéntica a la del etano.

Con el fin de asegurar un comportamiento lineal entre la composición y área de pico, se ha realizado una calibración del equipo bajo las mismas condiciones que en la Tabla D.2 para diferentes composiciones de propano en la alimentación. Los resultados muestran en la Figura D.3.

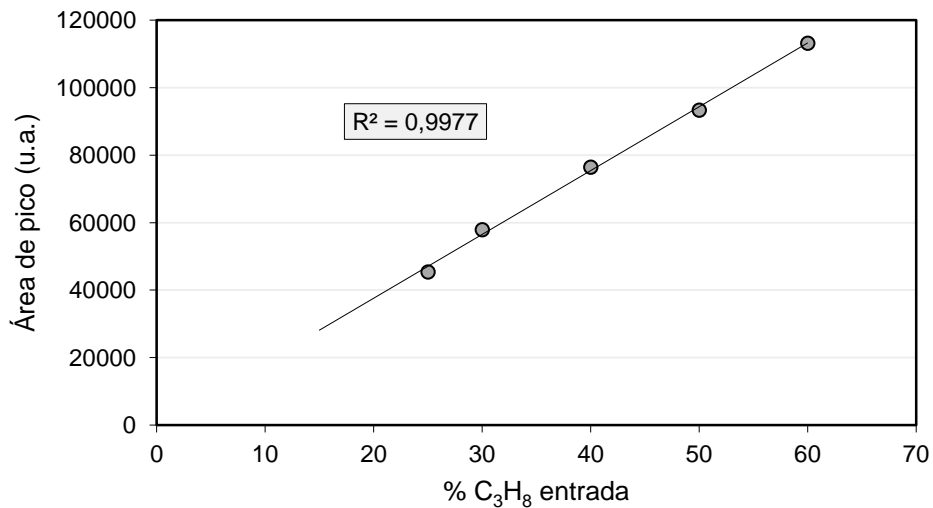


Figura D.3 Calibración del área de propano en función de la composición alimentada

Se observa que existe una buena correlación lineal entre señal en el cromatógrafo y composición de la alimentación para el propano. Este es un hecho aplicable al resto de gases que intervienen en el proceso.

ANEXO E

SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DEL CATALIZADOR (Pt-Sn/MgAl₂O₄) Y PROPIEDADES CATALÍTICAS

En el apartado actual se detalla el proceso de síntesis del catalizador empleado en la reacción de deshidrogenación catalítica de propano, llevando a cabo una revisión de todos los cálculos realizados. La metodología de síntesis utilizada es la propuesta por [8,23].

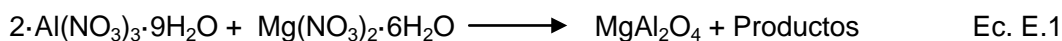
E.1) Síntesis del soporte (MgAl₂O₄, espinela):

Al no disponer de soporte (MgAl₂O₄) comercial, ha sido necesario realizar la síntesis del mismo partiendo de nitratos hidratados de aluminio y magnesio, ambos comerciales. Sus propiedades se describen en la Tabla E.1.

Tabla E.1 Nitratos hidratados de aluminio y magnesio necesarios para la síntesis del MgAl₂O₄

Reactivo	Molaridad	Pureza	Masa molecular
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,5 M	99 %	375,0 g/mol
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,5 M	99 %	256,3 g/mol

Según la bibliografía consultada, la agitación vigorosa de una mezcla diluida de ambos nitratos en medio básico da lugar a un precipitado blanco (MgAl₂O₄), de acuerdo con la Ecuación E.1.



Para formar el compuesto deseado hay que introducir una relación molar 2/1 de los reactivos. Para ello se van a preparar dos disoluciones de los compuestos con la misma molaridad (0,5 mol/L), pero en volúmenes diferentes y acordes a la relación molar.

En un vaso de precipitados de dos litros de capacidad se preparan dos disoluciones de Al y Mg de volumen un litro y medio litro respectivamente, cumpliéndose así la relación molar requerida (Al/Mg = 0,5/0,25[mol/mol]). Así, las masas de reactivos que deben pesarse se expresan en las Ecuaciones E.2 y E.3.

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1,00[\text{L}] \cdot 0,5[\text{mol/L}] \cdot 375,0[\text{g/mol}] / 0,99[\text{v/v}] = 189,40 \text{ g} \quad \text{Ec. E.2}$$

$$m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,50[\text{L}] \cdot 0,5[\text{mol/L}] \cdot 256,3[\text{g/mol}] / 0,98[\text{v/v}] = 64,72 \text{ g} \quad \text{Ec. E.3}$$

Siguiendo el método descrito en [23], la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 50°C, con agitación y con adición controlada de NH₄OH (5,0N) hasta alcanzar un pH básico en torno a 8, momento en el cual precipita el gel blanco de producto. En este momento la viscosidad de la disolución aumenta considerablemente, siendo necesario aumentar la velocidad de agitación empleando para mantener la homogeneidad en todo el reactor. La reacción se prolonga durante una hora en las condiciones óptimas de pH y temperatura con el fin de alcanzar el máximo rendimiento posible, momento en el cual

cesa la agitación y se retira de la placa de calefacción para dejar precipitar completamente el producto durante toda una noche (mínimo 8 horas).

Una vez alcanzada la completa precipitación del gel, se realiza la filtración del mismo en un sistema fiola / *Büchner* a vacío empleando papel de filtración rápida o cualitativa. Tras la filtración se deben realizar continuos lavados del gel (empleando el mismo sistema de filtración) con agua destilada hasta neutralizarle su pH básico. Tras secado por la acción del vacío, se recoge el gel y se distribuye homogéneamente sobre un recipiente que confiera la mayor área superficial posible de secado y se introduce en la estufa a 120°C durante al menos 8 horas. A continuación, el sólido es molido en un mortero de ágata para obtener cristales de menor tamaño y se calcinan en una mufla empleando un doble escalón: en el primero, empleando una rampa de temperatura de 5°C/min, se mantiene el sólido durante dos horas a 350°C (para eliminar el agua de formación), mientras que en el segundo, empleando también una rampa de calentamiento de 5°C/min, se mantiene a 800°C el sólido durante ocho horas.

Los cristales calcinados son ahora molidos en el mortero de ágata y posteriormente se tamizan manualmente haciendo pasar el sólido a través de una pila de tamices de diferente luz de malla para extraer fracciones del mismo con tamaños comprendidos entre 150 y 75 µm para la posterior impregnación de los componentes activos del catalizador.

Con esta última operación concluye el procedimiento para la síntesis del soporte del catalizador ($MgAl_2O_4$). En total se han realizado 3 batch para la preparación del soporte según se ha expuesto anteriormente. En la Tabla E.2 se muestran los rendimientos obtenidos para cada batch en la preparación del soporte referidos a los gramos calcinados en cada preparación respecto al teórico que debería haberse obtenido.

Tabla E.2 Rendimientos en la preparación de la espinela para cada batch referido a la cantidad calcinada respecto a la teórica que debería obtenerse. $W_{teórica, batch} = 35,5g$

Batch	Peso de $MgAl_2O_4$ calcinado (g)	Rendimiento (%)
1	27,6	77,7
2	28,1	79,2
3	28,5	80,3
Total	84,2	

Sin embargo no es posible disponer de toda esta masa de soporte que se ha sintetizado para la posterior impregnación del catalizador puesto que, tras moler y tamizar el sólido para obtener una fracción comprendida entre 75 y 150 µm, hay una parte del mismo que se pierde en forma de finos (< 75 µm). La cantidad de $MgAl_2O_4$ obtenida con el tamaño de partícula adecuado es 47,4 gramos, es decir, únicamente se recupera el 56,3% del soporte sintetizado.

E.2) Impregnación del catalizador con elementos activos (Pt y Sn):

Tras la síntesis del soporte se procede a la impregnación secuencial del catalizador en sendas disoluciones de estaño (0,3 % en peso) y platino (0,3 % peso) tal y como se describe bibliográficamente [6,23] (los reactivos aparecen en el Anexo C). Para ello, se emplea el método de impregnación conocido como “impregnación a humedad incipiente”, el cual consiste en impregnar únicamente el volumen de poros de un soporte sólido catalítico empleando una disolución de un metal que actúa como catalizador.

Este método se puede desarrollar experimentalmente de una forma aproximada: se toma un gramo de la espinela y se reparte uniformemente sobre un pequeño vaso de precipitados, seguidamente se añade gota a gota agua destilada hasta su saturación, momento en el que se observa una primera gota que rebosa sobre la superficie del sólido. Mediante este método es posible conocer qué volumen de disolución es necesario para saturar y, por lo tanto, impregnar con el mayor rendimiento posible el volumen de poros del sólido. Esta operación se extrapola a la masa total de sólido a impregnar y así es posible conocer qué cantidad de disoluciones de estaño y platino son necesarias añadir para la obtención del catalizador deseado.

El volumen a humedad incipiente del soporte resulta ser 1,26 mL de agua destilada por gramo de sólido. Así, como la masa total del sólido a ser impregnada es 47,4 gramos, el volumen total de disolución necesaria a añadir para impregnar los metales se determina según la Ecuación E.4.

$$V_{\text{humedad incipiente total}} [\text{mL}] = 1,26 \text{ mL/g} \cdot 47,4 \text{ g} = 59,7 \text{ mL.} \quad \text{Ec E.4}$$

El siguiente paso es calcular la masa de metal de catalizador que hay que añadir a la disolución de impregnación, sabiendo que el porcentaje en peso deseado de cada metal (Pt, Sn) en el catalizador es del 0,3% [6,7,8]. Así, para el cálculo de la masa de estaño se emplea la expresión de la Ecuación E.5:

$$0,003 = m_{\text{Sn}} / (m_{\text{Sn}} + m_{\text{Pt}} + m_{\text{soporte}}) \quad \text{Ec E.5}$$

Pero como la masa impregnada de estaño y de platino es la misma (0,3% w/w), la expresión queda de la siguiente manera (Ec E.6):

$$0,003 = m_{\text{Sn}} / (2 \cdot m_{\text{Sn}} + m_{\text{soporte}}) \quad \text{Ec E.6}$$

Como la masa del soporte es 47,4 gramos, la masa de estaño a añadir es 0,14 gramos, idéntica a la de platino.

Se dispone de dos reactivos basados en estaño y platino (Ver Anexo C) para realizar la impregnación del sólido, por lo que el siguiente paso consiste en calcular qué cantidades son necesarias para la elaboración del catalizador.

Estos cálculos pueden realizarse de la misma forma para ambos metales, teniendo en consideración la dilución o pureza de cada reactivo. A partir de los datos de la Tabla E.3 y las Ecuaciones E.7-10 se conocen las necesidades de cada reactivo.

Tabla E.3 Pesos moleculares de los reactivos de estaño y platino

Pesos moleculares de los reactivos [g/mol]		Pesos moleculares de los metales [g/mol]	
SnCl ₂	189,60	Sn	118,71
H ₂ PtCl ₆	409,80	Pt	195,08

Si se desean preparar 0,14 gramos de Sn y de Pt:

$$m \text{ SnCl}_2 \text{ requerida} = (189,6 \times 0,14) / 118,71 = 0,23\text{g.} \quad \text{Ec E.7}$$

$$m \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \text{ requerida} = (409,8 \times 0,14) / 195,08 = 0,30\text{g.} \quad \text{Ec E.8}$$

En este caso ninguno de los dos reactivos posee una pureza del 100% (*Anexo C*), por lo que hay que aplicar la corrección por dilución para conocer qué cantidad de reactivo comercial hay que añadir en cada caso. Así:

$$m \text{ SnCl}_2 \text{ comercial requerida} = 0,23/0,98 = 0,0,24\text{g} \quad \text{Ec E.9}$$

$$m \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \text{ comercial requerida} = 0,30/0,08 = 3,75\text{g} \quad \text{Ec E.10}$$

Ambos reactivos deben llevarse al volumen incipiente para impregnar el soporte catalítico. El reactivo de estaño (sólido) debe disolverse en una disolución de HCl [1M], mientras que el reactivo de platino, al encontrarse en forma de disolución acuosa, puede ser diluido en agua destilada.

Como no se dispone de una disolución de HCl [1M] sino de una de HCl al 37%, es necesario preparar una nueva disolución de concentración deseada. Para ello, se preparan 60mL partiendo de la originaria tras realizar el cálculo mostrado en la Ecuación E.11.

$$V [\text{ml},37\%] = ([M] \cdot V [\text{mL},1M] \cdot M [\text{g/mol}]) / (\text{Pureza} \cdot \text{densidad} [\text{g/ml}]) \quad \text{Ec E.11}$$

$V [\text{ml},37\%] = (1 [\text{mol/L}] \cdot 0,06 [\text{L}] \cdot 36,5 [\text{g/mol}]) / (0,37 \cdot 1,193 [\text{g/ml}]) = 5,0 \text{ mL}$ al 37% hay que tomar para preparar un total de 60 mL de concentración 1M.

La impregnación debe realizarse de forma secuencial [6, 7, 23], es decir, primero el estaño y posteriormente el platino. Así, el proceso comienza pesando la cantidad de reactivo de estaño calculada anteriormente y se disuelve en la disolución de HCl 1M preparada hasta alcanzar el volumen incipiente. Posteriormente se añade de manera uniforme dicha disolución al sólido poroso y se deja reposar durante seis horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el sólido se deposita sobre una superficie que presente una elevada área superficial y se introduce en la estufa a 120°C durante toda la noche (empleando una velocidad de calentamiento de 3°C/min).

Tras la impregnación del estaño se prepara la disolución a impregnar de platino, pesando la cantidad de reactivo necesaria y diluyéndola en agua destilada hasta el volumen requerido. Posteriormente se repite la misma operación de impregnación que la detallada anteriormente para el estaño.

Una vez impregnados ambos metales se obtiene el $\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$ que debe calcinarse en la mufla a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas (con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Finalmente se vuelve a tamizar el catalizador y se recoge la fracción de sólido comprendida entre los tamices con luz de malla entre 75 y $150\text{ }\mu\text{m}$. La masa de catalizador final con la que trabajar en el proceso: $46,0$ gramos.

En la Figura E.1 se muestra un diagrama con el proceso de síntesis de la espinela y de la impregnación de los metales catalíticos.

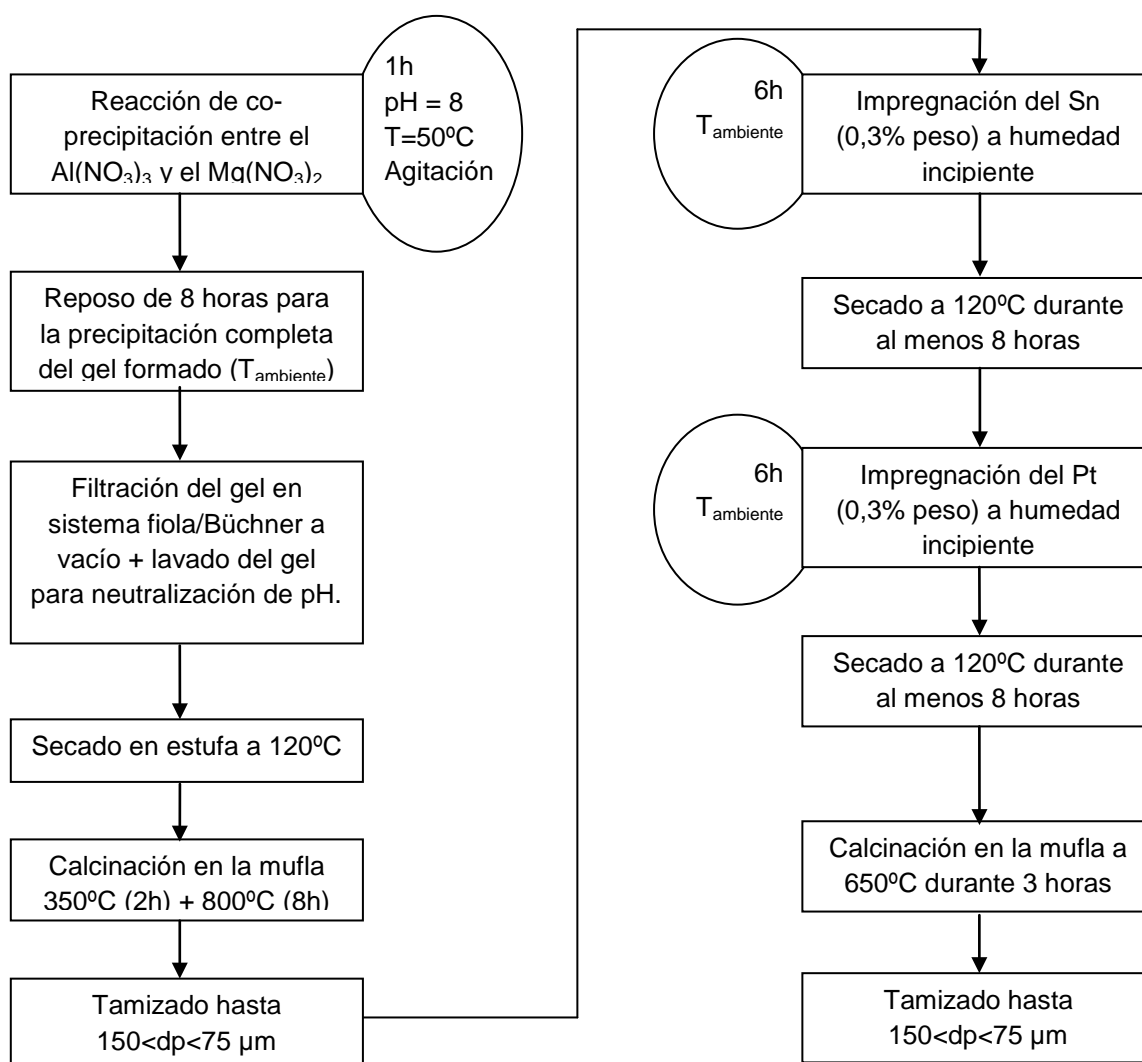


Figura E.1 Esquema del proceso de síntesis de la espinela (MgAl_2O_4) e impregnación del catalizador

E.3) Estabilización del catalizador ($\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$):

El proceso de estabilización del catalizador consiste en aplicar sucesivos ciclos de reducción, reacción y regeneración de tal forma que se obtenga un catalizador gastado que asegure un comportamiento reproducible con el paso del tiempo, es decir, que posea unas propiedades catalíticas estables. Durante la etapa de reacción se producen reacciones secundarias como la de craqueo térmico [1] y la de formación de coque [2,3]

que provocan la desactivación del catalizador al inhibir la actividad de los metales catalíticos. Para eliminar este coque es necesaria una etapa de oxidación en la cual se produce su combustión completa con oxígeno, desprendiéndose toda la materia carbonosa del catalizador en forma de CO_2 . Además de quemar todo el coque, en esta etapa también se oxidan los metales catalíticos (Pt, Sn). El problema se encuentra en que la especie activa del catalizador es la forma reducida del platino y el estaño (estado de oxidación cero), por lo que en estado oxidado no muestran actividad catalítica. Por eso es necesaria una etapa de reducción con hidrógeno previa a la etapa de reacción. En ésta se reactivan los centros catalíticos de Pt y Sn al formarse la especie activa del catalizador. Para ello se emplea un reactor convencional de sección constante y entrada única por la parte inferior. Las diferentes etapas del ciclo, así como sus especificaciones quedan recogidas en la Tabla E.4 que se muestra a continuación:

Tabla E.4 Condiciones de operación durante el proceso de estabilización del catalizador [7,8]

ETAPA	Dilución en Ar	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Caudal ($\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$)	Velocidad reducida ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
Reducción (H_2)	1/3	550	2	185	3
Reacción (C_3H_8)	1/1	550	2	185	3
Regeneración (O_2)	1/20	550	2	185	3

Se han realizado un total de tres ciclos de estabilización de un único batch de catalizador de 46 gramos de peso. Para conocer la evolución en la estabilización del catalizador se han registrado tanto la conversión del propano como la selectividad al propileno durante la etapa de reacción de los diferentes ciclos. Es posible argumentar que el catalizador muestra un comportamiento estable cuando la evolución de la conversión y de la selectividad coincide en dos ciclos consecutivos de reacción. Los diferentes resultados son los que se reflejan en la Figuras E.2.

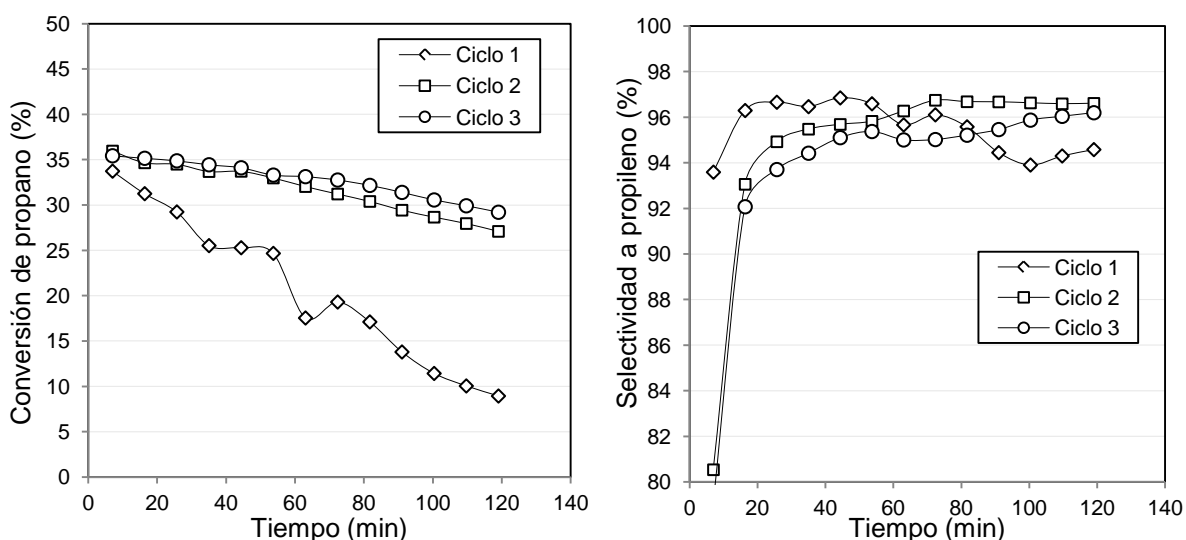


Figura E.2. Conversión de C_3H_8 (izquierda) y selectividad a C_3H_6 (derecha) en ciclos consecutivos de estabilización. Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75\text{-}150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=46\text{g}$; $u_r=3$; $T=550^\circ\text{C}$

La elevada diferencia observada entre el primer ciclo y los sucesivos se debe a la propia estabilización del catalizador. Además, también se observa como la pérdida de actividad del catalizador durante el primer ciclo es muy superior al resto de ciclos. Es por ello que es necesario envejecer al catalizador para que presente resultados reproducibles y con unas mejores propiedades catalíticas. Tras tres ciclos de estabilización se observa que el rendimiento obtenido es muy similar con el ciclo anterior, por lo que se determina que se encuentra totalmente estabilizado.

Tras llevar a cabo la estabilización del catalizador, éste puede mezclarse con catalizador de Pt-Sn/MgAl₂O₄ que había sido preparado en el anterior estudio [8]. De esta forma es posible trabajar con una mayor cantidad de sólido durante la fase experimental del estudio.

E.4) Propiedades catalíticas:

Los procesos de deshidrogenación de alcanos suelen emplear catalizadores basados en platino o en cromo [15], de ahí que para el presente estudio se haya empleado un catalizador de Pt-Sn/MgAl₂O₄, es decir, un soporte poroso sobre el cual se han impregnado platino y estaño como componentes activos. Esta combinación resulta idónea para llevar a cabo la deshidrogenación del propano en la obtención del propileno, pues ambos aportan una serie de propiedades que benefician el desarrollo de la reacción.

El soporte es un material cerámico poroso de elevada superficie específica y una buena interacción con la fase metálica, que permite obtener un alto grado de dispersión de los componentes activos, básico para tener un catalizador activo y selectivo en la reacción de deshidrogenación. También destaca su elevada resistencia química y mecánica, así como su elevado punto de fusión y su baja acidez. La incorporación del magnesio (metal alcalinotérreo) le confiere un carácter neutro, reduciendo la aparición de reacciones secundarias como la de craqueo térmico o la de formación de coque en comparación con otros soportes ácidos como la alúmina. Por ello, la espinela de MgAl₂O₄ resulta idónea para llevar a cabo reacciones de este tipo.

El uso de platino como fase activa, muy activo catalíticamente con alcanos y olefinas, no requiere de grandes cantidades si la dispersión en el soporte es buena. Además, la adición de estaño disminuye selectivamente la interacción Pt-olefina sin afectar en la interacción Pt-alcano. Esto provoca la disminución de la reacción de hidrogenólisis, así como la sinterización de los centros activos. Es por ello que emplear Pt-Sn como fase activa es adecuado para conseguir una mayor selectividad al producto deseado, aumentando también su estabilidad por la disminución de formación de coque.

E.5) Preparación entre experimentos:

Para realizar un buen estudio es condición indispensable que el catalizador se muestre igual de activo al comienzo de cada experimento. Después de cada reacción el catalizador puede encontrarse parcialmente coquizado u oxidado, por lo que no muestra la misma actividad catalítica que al comienzo del ensayo. Empleando este catalizador

“gastado” en el comienzo de un nuevo experimento, los resultados obtenidos no pueden ser comparables, ya que ambos parten de condiciones iniciales diferentes. Es por ello que todo catalizador necesita un proceso de reactivación para asegurar, no sólo la reproducibilidad de los experimentos, sino que puedan ser comparables entre sí.

El proceso de reactivación es muy similar al proceso de estabilización del catalizador. En primer lugar se oxida el catalizador con O_2 para eliminar la materia carbonosa del lecho. En esta etapa se produce la combustión del coque, formándose CO_2 que es registrado en el cromatógrafo de gases. Transcurrido un tiempo determinado, la señal de este gas en el cromatograma es nula, indicando que se ha eliminado toda la sustancia carbonosa del lecho, es decir, se ha limpiado la superficie del catalizador y puede darse por finalizada la etapa de oxidación.

Tras esta primera etapa, los metales catalíticos se encuentran en su forma oxidada, los cuales no son activos para la reacción de deshidrogenación. Por ello es necesario reducirlos con hidrógeno para que alcancen su estado elemental (Pt^0 y Sn^0), al ser ésta la especie activa del catalizador. El tiempo necesario durante esta etapa de reducción es similar al empleado en el proceso de estabilización del catalizador, dos horas. Ambas etapas se llevan a cabo siempre a $550^\circ C$, donde la composición de la alimentación es la reflejada en la Tabla E.1.

Tabla E.5 Etapas del proceso de acondicionamiento del catalizador previo a un experimento

ETAPA	Dilución en Ar	Temperatura ($^\circ C$)	Tiempo (horas)	Velocidad reducida ($cm^3/cm^2 \cdot s$)
Regeneración (O_2)	1/20	550	Hasta señal nula de CO_2	3
Reducción (H_2)	1/3	550	2	3

ANEXO F

CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Tras la síntesis del soporte del catalizador hay que analizar su estructura para comprobar, por comparación frente a un patrón, si el producto obtenido es de calidad. Asimismo también interesa conocer su superficie específica para idear si la impregnación de los metales catalíticos sobre su superficie va a ser buena. Para ello se recogen muestras de $MgAl_2O_4$ y se han analizado mediante dos técnicas de caracterización: Análisis por difracción de rayos X (XRD) y Análisis BET. A continuación se detalla brevemente en qué consisten ambos métodos y qué resultados se han obtenido con cada uno de ellos.

F.1) Análisis por XRD:

Esta técnica permite obtener información acerca de las propiedades estructurales, tamaño y orientación de las fases cristalinas de una muestra. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 5 a 50 nm sobre la muestra, siendo difractado por las fases cristalinas presentes en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y del ángulo de difracción. La identificación de dichas fases se realiza mediante comparación con diversos patrones. Los espectros de difracción de rayos X han sido realizados en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para poder seleccionar la radiación CuKalfa_{1,2}. Las medidas se han realizado barriendo el ángulo de 10° a 90° a una velocidad de 0,03 °/s.

Los resultados que ofrece la espinela de $MgAl_2O_4$ al ser sometida al ensayo de caracterización XRD se muestra en la Figura F.1. En ella se representa el barrido de intensidad del producto obtenido así como los picos de intensidad que debe ofrecer en el caso de tratarse de una sustancia de elevada pureza (patrón). Por comparativa de ambas intensidades queda demostrado que la calidad de la espinela es alta.

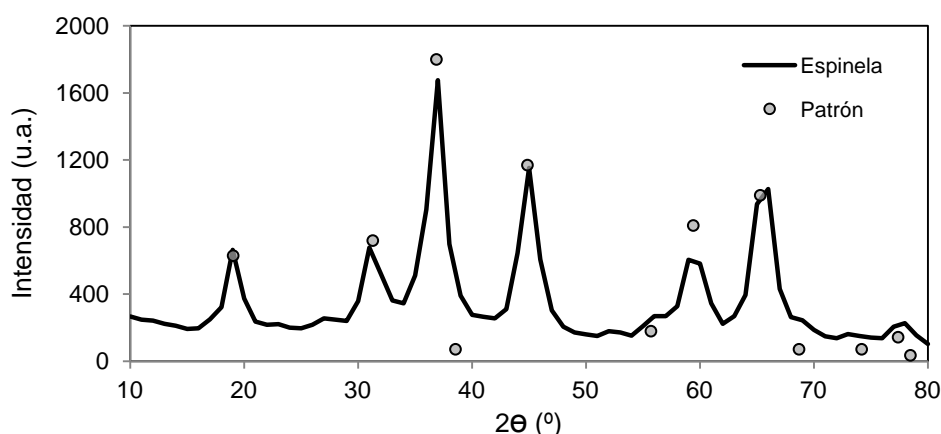


Figura F.1 Espectro de difracción de rayos X para una muestra de $MgAl_2O_4$

F.2) Análisis de la superficie específica (BET):

La técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) consiste en un análisis a través del cual es posible determinar la superficie específica de un sólido (S_g) (Figura F.2) y la distribución volumétrica de poros. Ambos son parámetros relevantes en el estudio de los materiales porosos, pues aportan información sobre su estructura interna. Las medidas de adsorción de gases consisten en conocer los moles de gas adsorbidos en una cantidad determinada de sólido. Para ello, se hace pasar una corriente de gas, en este caso N_2 , a través de una muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N_2 líquido ($-196,15^\circ\text{C}$, 1 atm). El sistema obtiene una isoterma de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N_2 frente a las distintas presiones relativas de N_2 (P/P_0).

El equipo utilizado para la determinación de la superficie específica BET del catalizador ha sido un Micrometrics ASAP 2020 (Universidad de Zaragoza), que posee dos puertos de desgasificación y un puerto de análisis de muestra. Tiene dos bombas de membrana, una turbomolecular y otra de helio para calcular el espacio libre en la zona de análisis. Consta de un sistema interno de válvulas para regular los procesos de desgasificación y análisis, y está conectado a un ordenador para controlar este sistema de válvulas y registrar los datos. La fase de desgasificación previa a la medida consta de dos etapas: primero se realiza la evacuación de la muestra calentando a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con mantas calefactoras hasta 90°C a vacío y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. Tras ello, manteniendo el vacío, se aumenta la temperatura a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 200°C y se mantiene a esa temperatura durante 10h.

BET Surface Area Report

BET Surface Area: $145.6541 \pm 0.1732 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.029591 \pm 0.000035 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.000296 \pm 0.000005 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
 C: 100.846091
 Qm: $33.4591 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9999958
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^\circ/p - 1)]$
0.062709821	31.1988	0.002144
0.076631611	32.3585	0.002565
0.098773711	33.9869	0.003225
0.118902263	35.3338	0.003819
0.138963757	36.5925	0.004410
0.158948488	37.8104	0.004998
0.179030729	39.0017	0.005591
0.199123361	40.1836	0.006187

Figura F.2 Sumario de la determinación de la superficie específica (s_g) en el análisis BET para a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 122,81 \pm 0,59 \text{ m}^2/\text{g}$; b) $\text{Pt-Sn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 93,48 \pm 0,29 \text{ m}^2/\text{g}$

El área superficial obtenida a través del análisis BET ($145,65 \pm 0,17 \text{ m}^2/\text{g}$) se considera idónea para la impregnación de sólidos catalíticos, debido a que el valor es suficientemente elevado para tratarse de un sólido arcilloso poroso. Además, la distribución de los catalizadores va a ser adecuada debido a esta elevada área superficial.

Además, la técnica de adsorción física con N_2 permite obtener más datos de interés, tales como el tipo de isoterma de adsorción (Figura F.3) o la distribución de tamaños de poro (Figura F.4).

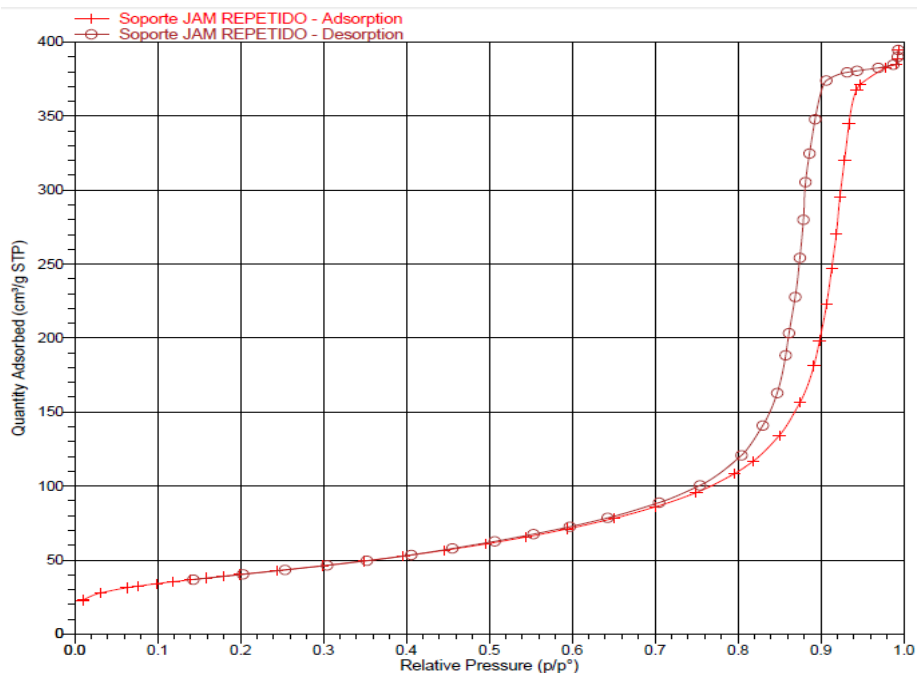


Figura F.3 Isotherma de adsorción física de N_2 para la espinela de $MgAl_2O_4$

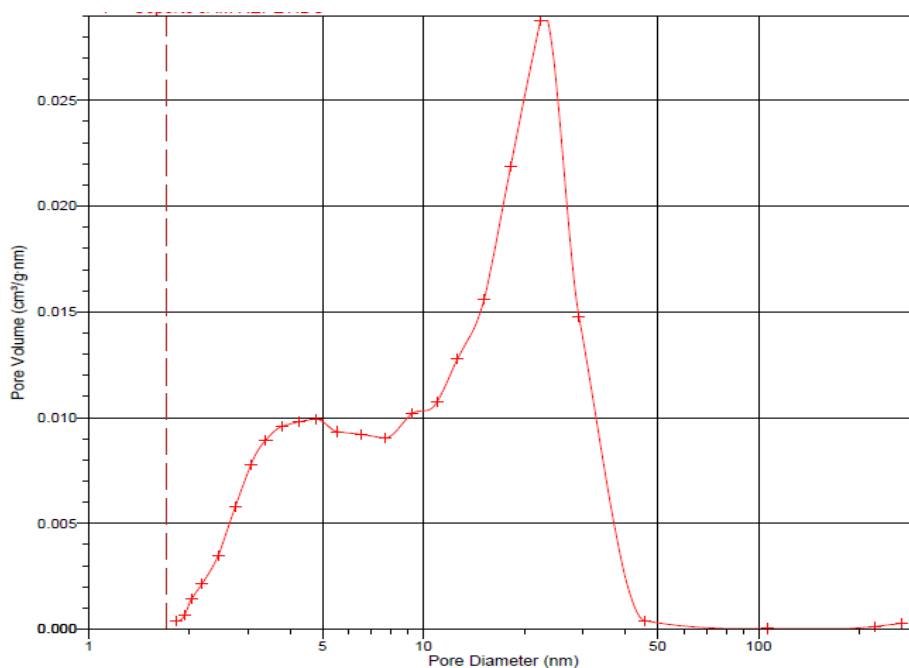


Figura F.4 Distribución del tamaño de poro de la espinela de $MgAl_2O_4$ mediante el proceso de adsorción BJH del análisis BET

De los diferentes tipos de isothermas existentes, la que aparece en la Figura F.4 corresponde a una isotherma tipo IV. En ellas hay una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y corresponde a materiales de naturaleza mesoporosa. La presencia de histéresis entre el proceso de adsorción y desorción está relacionada con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. Además, en la Figura F.4 se muestra la distribución de tamaños de poro, observándose un tamaño promedio de diámetro de poro de 16nm (según el resumen de resultados). Éste se corresponde a mesoporos según la clasificación de la IUPAC, por lo que los resultados de las Figuras F.3 y F.4 están relacionados.

F.3) Estudio fluidodinámico:

Cuando un gas a baja velocidad atraviesa un lecho de partículas, éste asciende a través de los huecos interparticulares del lecho perdiendo presión. Conforme se aumenta esta velocidad de ascenso, las partículas van adquiriendo movimiento en su región más próxima. Alcanzada una velocidad ascensional de gas en la cual la fuerza de empuje que éste ejerce sobre el lecho iguala al peso neto de las partículas sólidas, éstas adquieren un comportamiento fluido al quedar suspendidas por el gas de arrastre, permitiendo su libre movimiento. A este fenómeno se le denomina lecho fluidizado, en el cual la pérdida de carga asociada al lecho de partículas se mantiene constante e igual al cociente entre el peso del sólido y la sección de paso del gas ($\Delta P_{\text{máx}} = W_{\text{cat}} / \text{Sección}$). La velocidad a la cual se alcanzan las condiciones de lecho fluidizado se le conoce como “*velocidad de mínima fluidización, u_{mf}* ”.

A la hora de realizar el ensayo en el laboratorio hay que tener en cuenta que la pérdida de carga total generada es debida a dos componentes: la pérdida de carga asociada al propio lecho y la pérdida de carga asociada a la placa distribuidora ($\Delta P_{\text{Total}} = \Delta P_{\text{lecho}} + \Delta P_{\text{Placa}}$). La relativa a la placa distribuidora posee la característica de ser proporcional al caudal de gas que la atraviesa ($\Delta P_{\text{Placa}} = K \cdot Q_{\text{gas}}$), por lo que restada a la total, que es la que realmente se mide, es posible conocer la pérdida de carga del lecho, que debe mantenerse constante e igual al cociente entre peso del lecho y sección de paso una vez alcanzo el estado de lecho fluidizado. Esta pérdida de carga asociada a la del lecho viene dada por la ecuación de Ergun (Ecuación F.1).

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_b)^2 \mu u_0}{\varepsilon_b (\phi_s d_p)^2} + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_b) u_0^2 \rho}{\varepsilon_b^3 \phi_s d_p} \quad \text{Ec. F.1}$$

Siendo ΔP la caída de presión del lecho, L su longitud, ε_b su porosidad, ϕ_s la esfericidad de las partículas, u_0 la velocidad de ascenso del gas, d_p el diámetro de partícula, y μ y ρ la viscosidad y densidad del gas en las condiciones de operación.

En dicha ecuación, al trabajar en régimen laminar es posible despreciar el segundo sumando respecto del primero, quedando así una ecuación lineal. Sin embargo, al aumentar u_0 se alcanza un máximo de ΔP , momento en el cual estamos en condiciones de lecho fluidizado. Esto es debido a que la porosidad del lecho aumenta, pasando de u_b a u_{mf} , resultando una disminución de la presión, P . Es en ese momento donde la pérdida de carga debida al lecho debe ser igual al cociente entre el peso neto de lecho y la sección de paso del gas. Debido a ello es posible determinar u_{mf} gráficamente como el punto de corte entre la curva de pérdida de carga en su tramo lineal y la pérdida de carga teórica. En la Figura F.5 se muestran los ensayos realizados para la determinación de la pérdida de carga relativa a la placa distribuidora y de la velocidad de mínima fluidización del sólido.

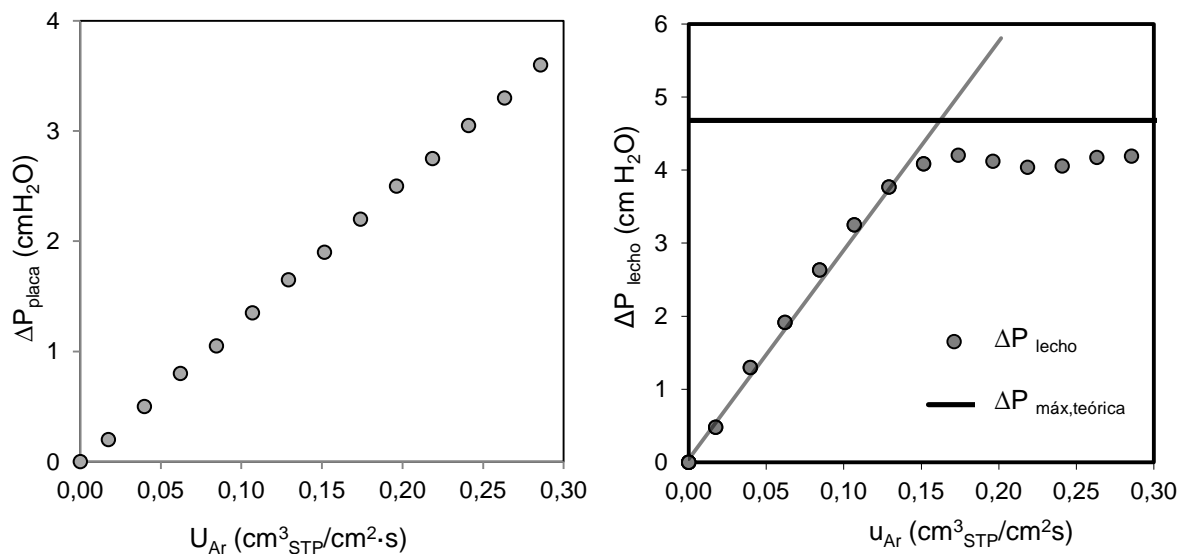


Figura F.5 Pérdida de carga de la placa distribuidora (izquierda) y ensayo de mínima fluidización (derecha) para el catalizador de Pt-Sn/MgAl₂O₄. $W_{\text{cat}}=27,6\text{g}$; $d_p=75\text{-}150\mu\text{m}$; $T=550^\circ\text{C}$; Gas de fluidización: Argon; $\Delta P_{\text{máx,teórica}}=4,68\text{cmH}_2\text{O}$

El ensayo realizado para la pérdida de carga de la placa distribuidora se ha llevado a cabo en un reactor de cuarzo de sección constante ($\varnothing_{\text{int}} = 2,8$) y 30 cm de longitud desprovisto de sólido. La placa está fabricada con cuarzo sinterizado con poros de tamaño comprendido entre 30 y 50 μm situado en la parte inferior del dispositivo. La temperatura está controlada por el termopar introducido por la parte superior del reactor a través de un tapón de silicona, el cual aísla al propio reactor de la atmósfera. Como se observa de la Figura F.5, la pérdida de carga de la placa es lineal con el caudal de gas ($\Delta P = K \cdot Q_{\text{gas}}$). Por otro lado, el ensayo de mínima fluidización se realiza también en el mismo reactor que para el ensayo de pérdida de carga de la placa, y se observa la existencia de dos tendencias lineales. La primera corresponde al estado de lecho fijo y, una vez superada una determinada velocidad ascensional del gas, la pérdida de carga del lecho cambia su pendiente y se mantiene constante. Así, u_{mf} se determina como el corte entre el ajuste lineal de los puntos correspondientes a la situación del lecho fijo y la pérdida máxima teórica determinada previamente como cociente entre peso de lecho y sección de paso. La pérdida de carga es medida con un tubo en U relleno de agua, y es por ello que la diferencia de presión está dada en centímetros de columna de agua.

Además, para evitar posibles errores por cohesión interparticular que pueden aparecer al partir de un lecho empaquetado, el ensayo de mínima fluidización debe realizarse partiendo de la situación de lecho aflojado. Para ello se parte de una determinada velocidad de gas donde el lecho se encuentra fluidizado y se va disminuyendo paulatinamente el caudal de paso hasta un valor cero.

En la Figura F.6 se muestra la pérdida de carga total del sistema. En ella se aprecian dos pendientes diferentes: la primera, y de mayor valor, corresponde a la suma de la pérdida de carga de la placa y del lecho (fijo), mientras que la segunda, donde el lecho está fluidizado y su pérdida de carga es constante, la pendiente de la curva corresponde únicamente a la asociada a la pérdida de carga en la placa porosa.

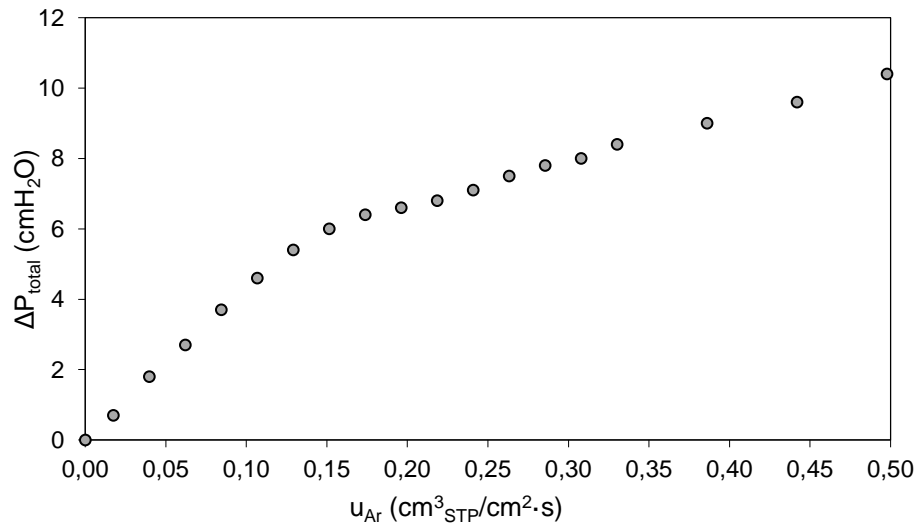


Figura F.6 Pérdida de carga total durante el ensayo fluidodinámico. Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄; $W_{cat}=27,6$; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $T=550^\circ\text{C}$; Gas de fluidización: Argon

ANEXO G

CÁLCULOS

Los resultados mostrados en la Memoria del proyecto requieren la realización de numerosos cálculos que no han sido expuestos anteriormente, por lo que su descripción es necesaria. Están sujetos a cálculos previos la conversión del propano, selectividad y rendimiento al propileno y el cierre de balance total al carbono durante la reacción. También se incluyen en este documento los cálculos realizados para la determinación de los flujos nominales de permeación a través de las membranas y los realizados para el cálculo de la variación porcentual del rendimiento en la comparativa del RLFZ con membrana y el RLFZ.

G.1) Cálculo de la conversión, selectividad, rendimiento y balance al carbono:

Dentro de un contexto de reacción catalítica heterogénea, la conversión de propano puede ser definida de dos formas diferentes: a) teniendo en cuenta únicamente el volumen (moles) de propano a la entrada y a la salida o bien b) teniendo en cuenta la totalidad de los compuestos hidrocarburos a la salida del reactor relacionándolos con el flujo de propano no reaccionado. Ambas definiciones pueden expresarse tal y como aparecen en las ecuaciones G.1 y G.2 respectivamente.

$$X_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8,0} - n_{C_3H_8,s}}{n_{C_3H_8,0}} \quad ; \quad X'_{C_3H_8} = \frac{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s - F_{C_3H_8}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s} \quad \text{Ec.G.1 y G.2}$$

Ambas expresiones sirven para determinar la conversión del propano. Sin embargo, al tratarse de una reacción donde queda coque depositado sobre el catalizador, la primera de ellas no tiene en cuenta este fenómeno, ya que expresa la conversión de propano como todo aquel que se ha transformado tras pasar por el lecho catalítico. La segunda expresión, en cambio, excluiría la fracción del propano que ha quedado depositado en forma de coque sobre el catalizador, por lo que sólo tiene en cuenta el propano que ha reaccionado para producir hidrocarburos. Comparando ambas expresiones, la primera de ellas determina un valor de conversión por exceso al tener en cuenta lo reaccionado en forma de coque, por lo que es mucho más fehaciente emplear la segunda de ellas. En dicha ecuación el factor n_i está referido al número de carbonos que contiene la molécula del hidrocarburo i formado, mientras que el factor de corrección $1/3$ atiende a la conversión del propano, al tratarse de una molécula con tres átomos de carbono (C_3H_8).

Como la conversión de propano va a estar referida en términos de composición de la corriente de salida y número de átomos, la selectividad al producto deseado, propileno, se debe expresar tal y como aparece en la ecuación G.3. Del mismo modo, el rendimiento de la deshidrogenación del propano para la obtención del propileno se expresa como producto de la conversión de propano por la selectividad al propileno (Ecuación G.4).

$$S_{C_3H_8} = \frac{\frac{n_i}{3} F_{C_3H_6}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s - \frac{n_i}{3} F_{C_3H_8}^s} \quad \text{Ec. G.3}$$

$$R_{C_3H_8} = X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_8} = \frac{\frac{n_i}{3} F_{C_3H_6}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s} \cdot 100 \quad \text{Ec. G.4}$$

El balance al carbono expresa el cierre del balance de materia global para la reacción de deshidrogenación de propano. Un cierre del BC al 100% implica que toda la masa de reactivos que ha sido introducida al sistema coincide con toda la masa de productos recogidos a la salida, es decir, no hay acumulación de materia en el sistema. Al tratarse de un lecho catalítico heterogéneo con deposición de coque existe acumulación de carbono, aunque al trabajar en el RLFDZ es posible regenerar en continuo minimizando al máximo el término acumulativo. Cuando el cierre del BC se aleje del 100% existe la posibilidad de que se estén produciendo fugas en el sistema o que la tasa de acumulación sea muy elevada. En cambio, un valor próximo y constante en el tiempo al 100% de cierre de balance está relacionado con el posible error experimental, y que podría asemejarse a un cierre total de balance, expresado según la Ecuación G.5.

$$\% BC = \frac{C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 = \frac{\sum_i n_i F_i^{out}}{3 F_{C_3H_8}^{in}} \cdot 100 \quad \text{Ec. G.5}$$

Ejemplo de cálculo:

A continuación se reflejan las áreas de pico registradas en el cromatógrafo para un punto intermedio en la reacción de deshidrogenación de propano que tuvo lugar en el reactor de dos zonas (RLFDZ) a 550 °C y un porcentaje de O₂ del 3%. La temperatura y presión registrada ese día en el laboratorio fue de 27°C y 975 mbar respectivamente.

	Área de pico (u.a.)	Composición (%)
Hidrógeno	106556	13,0
Monóxido de carbono	106	0,20
Metano	3305	2,41
Dióxido de carbono	35586	0,85
Etileno	1706	0,04
Etano	31139	0,73
Propano	53776	27,95
Propileno	17545	9,23
		Total = 54,4

El porcentaje que falta hasta llegar al 100% se atribuye al argón, el cual no queda registrado en el cromatógrafo de gases.

A la hora de realizar los cálculos es necesario conocer el caudal total de salida del reactor, el cual se mide primero en el burbujímetro dando un valor de 214,21 mL/min y, posteriormente, se transforma a condiciones estándar de operación (298,15 K y 1 atm) según la ecuación G.6.

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_{STP} \cdot V_{STP}}{T_{STP}} \Rightarrow V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} \Rightarrow \quad \text{Ec. G.6}$$

$$V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} = \frac{975 \cdot \text{mbar} \cdot 214,21 \text{ mL} / \text{min} \cdot 298,15 \text{ K}}{1013,5 \text{ mbar} / \text{atm} \cdot 300,15 \text{ K} \times 1 \text{ atm}} = 204,70 \text{ mL}_{STP} / \text{min}$$

Conocida la composición de la corriente, tanto de la alimentación como de la salida, así como los caudales de entrada y el medido en el burbujímetro, es posible calcular la conversión, selectividad, rendimiento y balance al carbono para la reacción de deshidrogenación de propano según las ecuaciones G.1-G.4 descritas anteriormente.

$$X_{C_3H_8} = \frac{204,7 \cdot \left(9,23 + \frac{2}{3} 0,04 + \frac{2}{3} 0,73 + \frac{1}{3} 2,41 + \frac{1}{3} 0,20 + \frac{1}{3} 0,85 \right)}{204,7 \cdot \left(27,95 + 9,23 + \frac{2}{3} 0,04 + \frac{2}{3} 0,73 + \frac{1}{3} 2,41 + \frac{1}{3} 0,20 + \frac{1}{3} 0,85 \right)} \cdot 100 = 28,05\%$$

$$S_{C_3H_6} = \frac{204,7 \cdot 9,23}{204,7 \cdot \left(9,23 + \frac{2}{3} 0,04 + \frac{2}{3} 0,73 + \frac{1}{3} 2,41 + \frac{1}{3} 0,20 + \frac{1}{3} 0,85 \right)} \cdot 100 = 84,69\%$$

$$R_{C_3H_6} = \frac{204,7 \cdot 9,23}{204,7 \cdot \left(27,95 + 9,23 + \frac{2}{3} 0,04 + \frac{2}{3} 0,73 + \frac{1}{3} 2,41 + \frac{1}{3} 0,20 + \frac{1}{3} 0,85 \right)} \cdot 100 = 23,76\%$$

$$\% BC = \frac{204,7 \cdot \left(27,95 + 9,23 + \frac{2}{3} 0,04 + \frac{2}{3} 0,73 + \frac{1}{3} 2,41 + \frac{1}{3} 0,20 + \frac{1}{3} 0,85 \right)}{162,50} \cdot 100 = 98,18\%$$

Como se observa de la ecuación del cierre del balance de carbono, tan apenas hay acumulación de materia carbonosa dentro del reactor. Esto es debido a que se está trabajando en un RLFDZ con una alimentación óptima de oxígeno en la zona de regeneración. Además, las discrepancias encontradas para un cierre perfecto del balance de carbono son debidas a "ruido", causado por errores experimentales de apreciación de caudales, temperaturas y/o presiones.

G.2) Cálculo de los flujos de permeación a través de la membrana:

Durante el proceso de caracterización de las membranas, se han obtenido representaciones gráficas de flujo de permeación a través de la membrana en función de la fuerza impulsora (ΔP) y de la temperatura. Con el fin de dar a conocer cómo se realizan estos cálculos, a continuación se muestra una medición real de permeación durante el presente estudio tras realizar la secuencia de operación descrita a continuación con cada una de las temperaturas seleccionadas:

- 1º) Diseñar una tanda experimental de mezclas H₂-Ar con diferente concentración (%v/v).
- 2º) Para cada mezcla H₂-Ar medir el caudal de salida total.
- 3º) Conectar la bomba de vacío para generar una diferencia de presión a ambos lados de la membrana.
- 4º) Medir nuevamente el caudal de salida total de la mezcla de gases (con la bomba conectada)
- 5º) La diferencia en la medición entre 2º) y 4º) para cada mezcla de gases está asociada al flujo de H₂ que pasa a través de la membrana y que sale por la línea de vacío.

Ejemplo de cálculo:

En este caso se expone el cálculo realizado a una de la membrana de paladio comercial a una temperatura de 525°C y una alimentación consistente en 10% de hidrógeno (20 mL_{STP}/min) y 90% argon (180 mL_{STP}/min). La temperatura y presión de laboratorio eran 27°C y 976 mbar respectivamente. Tras realizar la secuencia de caracterización descrita anteriormente se han medido en el burbujímetro para los pasos nº2 y nº4 los siguientes caudales: 208,66 mL/min (2º) y 204,29 mL/min (4º). Aplicando la Ecuación G.6 se determinan los caudales a las condiciones estándar españolas de operación (25°C y 1atm).

$$2^\circ) \quad V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} = \frac{976 \frac{\text{mbar}}{1013,5 \text{ mbar/atm}} \cdot 208,66 \text{ mL/min} \cdot 298,15 \text{ K}}{300,15 \text{ K} \times 1 \text{ atm}} = 199,60 \text{ mL}_{STP} / \text{min}$$

$$4^\circ) \quad V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} = \frac{976 \frac{\text{mbar}}{1013,5 \text{ mbar/atm}} \cdot 204,09 \text{ mL/min} \cdot 298,15 \text{ K}}{300,15 \text{ K} \times 1 \text{ atm}} = 195,42 \text{ mL}_{STP} / \text{min}$$

Aplicando el punto 5º de la secuencia de análisis se determina que el caudal retirado a través de la membrana es de 199,60 – 195,42 = 4,18 mL_{STP}/min.

El siguiente paso consiste en expresar el flujo de permeación por unidad de área de membrana. Para ello se divide el caudal retirado a través de la membrana por el área de la superficie permeable ($15,2\text{cm}^2$), de tal forma que se tiene un flujo de permeación de hidrógeno a través de la membrana de fibra hueca de $0,27\text{ mL}_{\text{STP}}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$.

Por último hay que relacionar este flujo de permeación con la fuerza impulsora a ambos lados de la membrana. La fuerza impulsora está referida a la diferencia de la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno entre el lado de la alimentación y el lado del permeado. La presión en el lado del permeado es la correspondiente a la línea de vacío, que es medida con el vacuómetro, el cual registra en este caso 2 mbar. Así, mediante la ecuación G.7 es posible conocer la fuerza impulsora.

$$\Delta P_{H_2}^{0,5} = P_{H_2,F}^{0,5} - P_{H_2,p}^{0,5} = (P_F \cdot x_{H_2})^{0,5} - (P_p \cdot y_{H_2})^{0,5} \Rightarrow \quad \text{Ec. G.7}$$

$$\Delta P_{H_2}^{0,5} = (976 \times 0,1)^{0,5} - (2 \times 1)^{0,5} = 8,47\text{mbar}^{0,5}$$

Siendo los subíndices F y p los correspondientes al lado de la alimentación y al permeado respectivamente.

Realizando esta misma operación para alimentaciones con diferentes concentraciones de la mezcla H_2 -Ar es posible caracterizar las membranas mediante el flujo de permeación para diferentes temperaturas y fuerzas impulsoras.

Además, para comprobar la selectividad de las membranas de fibra hueca de paladio hay que realizar el mismo ensayo empleando una alimentación pura de argón. Así, si el caudal de salida es el mismo para los pasos n°2 y n°4 del proceso de permeación, se demuestra que la membrana es selectiva al paso de hidrógeno a su través.

G.3) Cálculo de la variación del rendimiento entre el RLFZ con membrana y el RLFZ:

Con el objetivo de establecer una comparativa numérica entre los resultados obtenidos en el RLFZ y el RLFZ con membrana, durante el capítulo de resultados y discusión se han dado valores de mejora relativa porcentual de los rendimientos. A continuación se detalla el método de cálculo seguido para la obtención de dicho valor numérico.

El ejemplo se realiza para una reacción llevada a cabo a 550°C , 50% de C_3H_8 en la corriente de la alimentación, 3% de O_2 para la regeneración del catalizador y unas ur en regeneración y reacción de 2,50 y 1,75 respectivamente. Las condiciones de laboratorio del día del experimento fueron 978 mbar y 26°C . En la Tabla G.1 se recogen los resultados obtenidos durante la reacción, los cuales se calculan a partir de las Ecuaciones G.2 y G.3.

Tabla G.1 Cuadro resumen de resultados de una reacción

	Tiempo (min)	Conversión	Selectividad
Configuración de RLFZ	9,3	25,67	80,95
	21,0	26,49	85,18
	32,7	27,13	84,58
	44,3	27,98	84,13
	56,0	28,15	84,55
	67,7	27,90	84,68
	79,3	28,10	84,16
	91,0	28,23	83,84
	102,7	28,28	83,77
	114,3	28,16	83,99
	120,3	28,17	83,96
Configuración RLFZ con membrana	126,0	28,53	84,42
	137,7	28,82	83,81
	149,3	28,67	83,99
	161,0	28,66	83,83
	172,7	28,78	83,80
	184,3	28,73	83,74
	196,0	28,81	83,66
	207,7	28,77	83,69
	219,3	28,78	83,56
	231,0	28,88	83,71
	242,7	28,97	83,66

Se ha observado que el sistema RLFZ tiende a estabilizarse transcurrida una hora de reacción. En la Tabla G.1, los resultados del sistema RLFZ sombreados son los considerados estables para la realización del cálculo de variación de rendimiento. Por otro lado, ya que el sistema se ha vuelto estable, todos los resultados del sistema RLFZ con membrana son empleados para los cálculos realizados.

Así, los rendimientos promedio de cada sistema son determinados como el producto de la conversión y selectividad promedio de los resultados (Ecuación G.8).

$$promedio(Rdto)_{sist} = \left(\frac{promedio(Conversión)_{sist} \times promedio>Selectividad)_{sist}}{100} \right) \quad \text{Ec.G.8}$$

Donde el subíndice "sist" está referido a cada una de las configuraciones que puede adoptar el reactor.

Así, empleando la Ecuación G.8 se obtienen unos rendimientos promedio de los sistemas RLFZ y RLFZ con membrana de 23,66 y 24,11 respectivamente.

Por último hay que calcular la variación relativa del rendimiento. Para ello se debe emplear la Ecuación G.9.

$$\text{Variación}(Rdto) = \left(\frac{\text{promedio}(Rdto)_{RLFDZ+M} - \text{promedio}(Rdto)_{RLFDZ}}{\text{promedio}(Rdto)_{RLFDZ}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec.G.9}$$

Empleando la Ecuación G.9 se obtiene una variación relativa para el ejemplo de 1,88%. Este modo de actuación sería el llevado a cabo en todos los experimentos que involucran RLFZ y RLFZ con membrana, cuyos resultados se exponen en el capítulo de resultados y discusión.

ANEXO H

INCIDENCIAS

Durante el presente anexo se va a ir desvelando cronológicamente las incidencias ocurridas con la configuración del RLFDZ con la membrana de fibra hueca.

Después de la realización del ensayo de permeación a la membrana (según se expone en el Anexo G), se introdujo y se selló a la carcasa de acero poroso diseñado para la ocasión (ver Anexo B). Mediante esta protección se evita que la membrana quede expuesta a la erosión del lecho fluidizado, el cual causaría defectos irreparables en la capa permeable de la membrana debido a su escasa resistencia mecánica. Finalmente se realizó el acople del sistema carcasa-membrana al reactor, quedando una configuración tal y como aparece en la Figura H.1

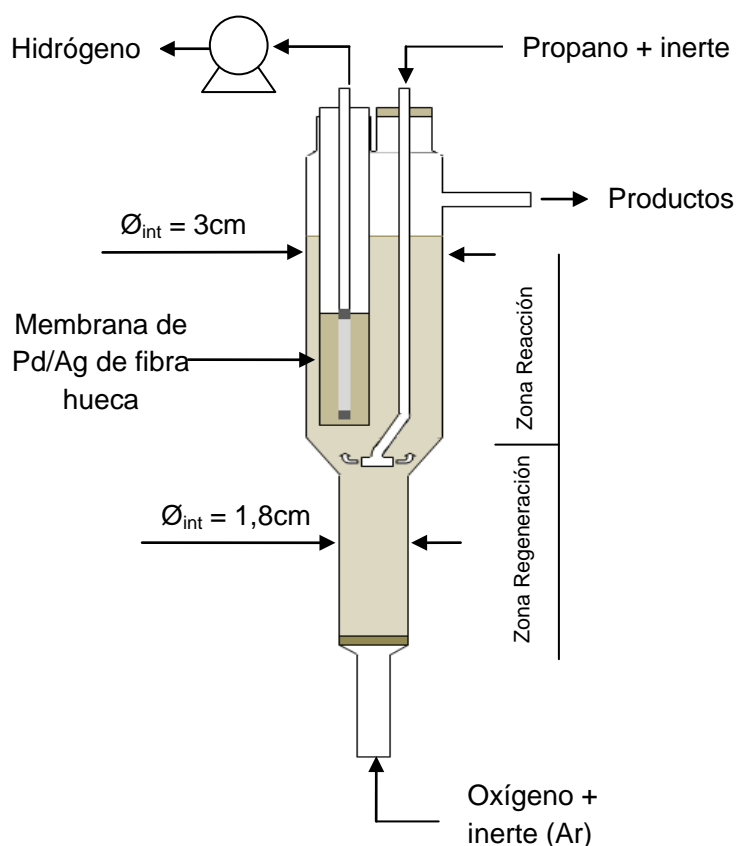


Figura H.1 Esquema del RLFDZ + Membrana de fibra hueca de Pd/Ag.

Con el objetivo de conocer la influencia de la temperatura en la reacción de deshidrogenación de propano en el RLFDZ y en el RLFDZ con membrana, se realizó un primer experimento a 550°C, donde durante las dos primeras horas se trabaja sobre un sistema RLFDZ y las dos siguientes horas, tras ejercer una fuerza impulsora a ambos lados de la membrana, con el RLFDZ con membrana. Los resultados encontrados para este primer experimento se recogen en la Figura H.2.

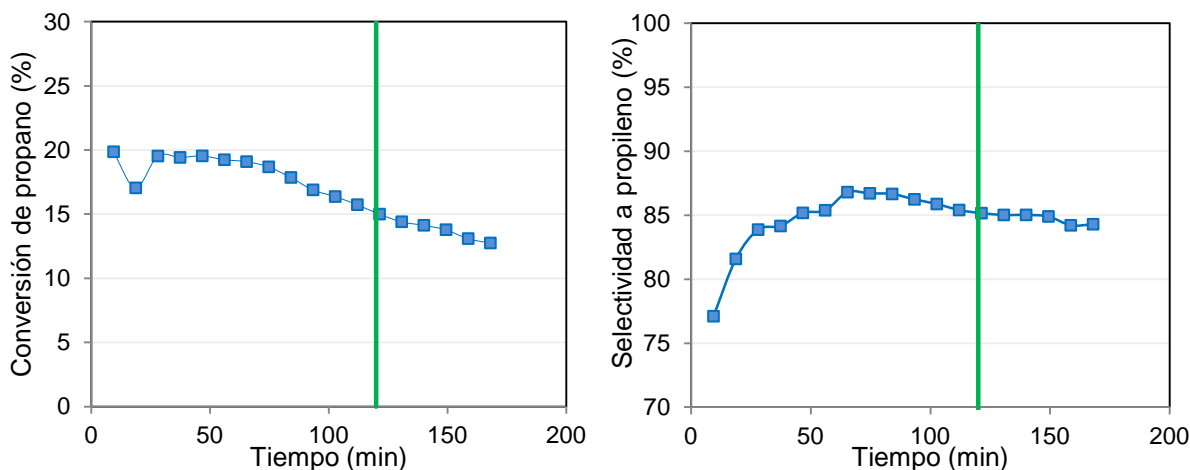


Figura H.2. Conversión de propano (izquierda) y selectividad a propileno (derecha) en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (últimas hora). Pt-Sn/MgAl₂O₄; d_p=75-150μm; W_{cat}=70g; u_{r,reg}=2,5; u_{r,react}=1,75; Q_{T,in}=162mL_{STP}/min; C₃H_{8,in}=50%; O_{2,in}=3%; T_r=550°C; P_{vacio,RLFZ + M} = 1mbar

Al analizar los resultados obtenidos de la Figura H.2 se podían establecer dos claras conclusiones: a) la conversión alcanzada era mucho menor a la esperada para una reacción a 550°C, y b) el sistema sufría una importante desactivación, algo que no esperado por tratarse de un reactor multifuncional con regeneración en continuo.

Ya en frío se apreció una mala transferencia de catalizador entre la zona de reacción y regeneración debido al diferente color que habían adquirido tras reacción. En la zona inferior del reactor, el catalizador se encontraba perfectamente regenerado debido al tono marrón que poseía, mientras que en la superior se encontraba totalmente coquizado debido a su color oscuro.

Ante esta situación se planteó la posibilidad de un taponamiento por parte de la carcasa entre las dos zonas, imposibilitando la transferencia de sólidos de una atmósfera a la otra. Es por ello que se ideó una repetición del experimento aumentando los caudales en ambas zonas con el fin de favorecer la fluidización y la buena transferencia del sólido. Los resultados de este nuevo experimento se muestran en la Figura H.3

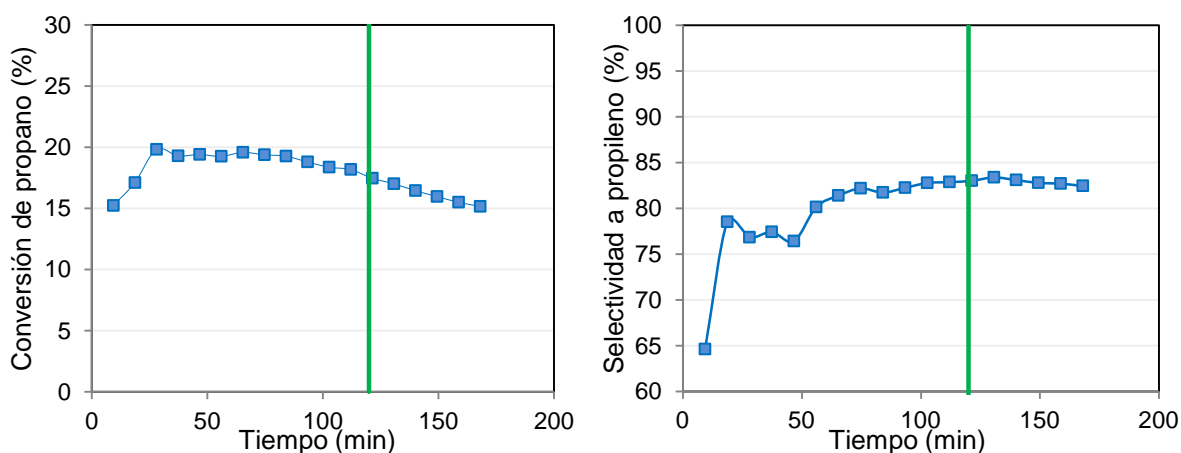


Figura H.3. Conversión de propano (izquierda) y selectividad a propileno (derecha) en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (últimas hora). Pt-Sn/MgAl₂O₄; d_p=75-150μm; W_{cat}=70g; u_{r,reg}=4; u_{r,react}=2; Q_{T,in}=162mL_{STP}/min; C₃H_{8,in}=50%; O_{2,in}=3%; T_r=550°C; P_{vacio,RLFZ + M} = 1mbar

Las conclusiones obtenidas durante el último experimento coinciden con las desarrolladas con anterioridad. Existe una baja conversión de propano y, además, el proceso no se estabiliza. En este caso, el catalizador volvía a poseer una diferente tonalidad en ambas zonas del reactor (representación en la Figura H.4), indicativo de que no había una buena transferencia de sólido entre ambas zonas del reactor.

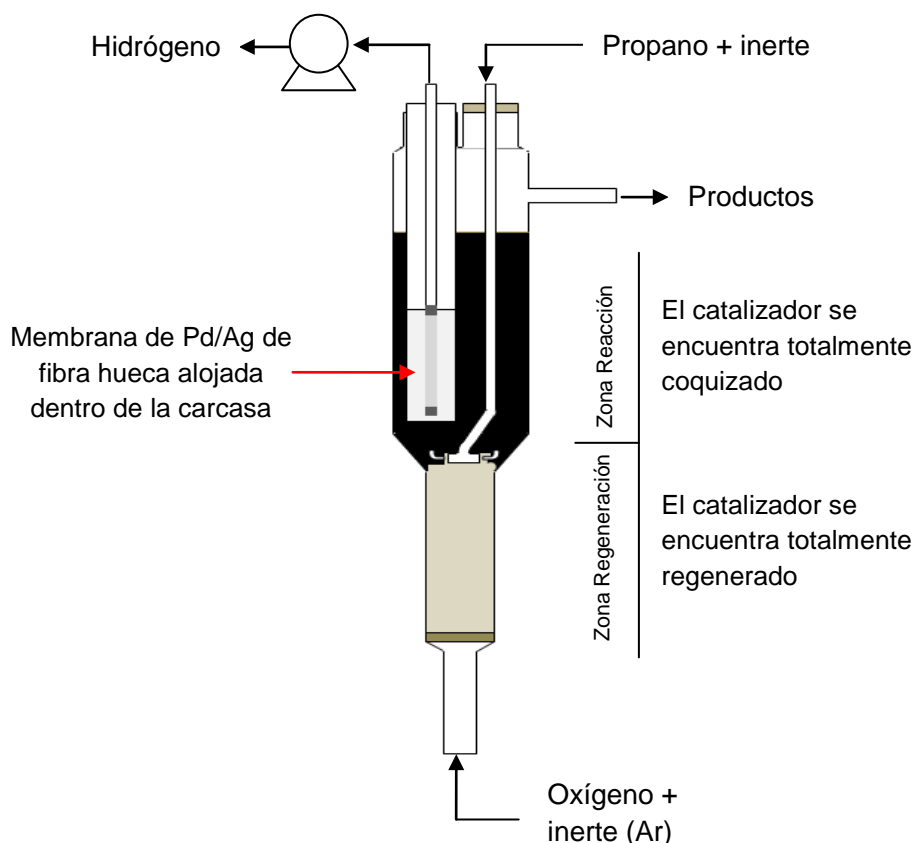


Figura H.4 Esquema del RLFZD + Membrana de fibra hueca de Pd/Ag tras reacción

Así, se planteó la posibilidad de que el gas que entra al sistema por la zona de regeneración y por el distribuidor (zona intermedia del lecho) atraviesa la zona de reacción por el interior de la carcasa de acero y no a través del lecho catalítico. Esto hecho concordaba con los problemas observados de fluidización y de bajas conversiones. Además, también había intuición de que el flujo de gas circula preferentemente por la zona interior de la carcasa (tras atravesar la malla de 40 μm de porosidad) que por el lecho de partículas, cuya porosidad es mucho menor y ejerce una mayor pérdida de carga.

Con ello, el flujo de gases que atravesaría el lecho puede representarse tal y como muestra la Figura H.5, donde se observa como las líneas de corriente del gas penetran por la zona inferior de la carcasa de acero y salen por la parte superior, quedando una zona muerta (no fluidizada) en torno a la carcasa. Así, se imposibilita la transferencia de catalizador por todo el reactor y se genera un lecho fijo que se desactiva.

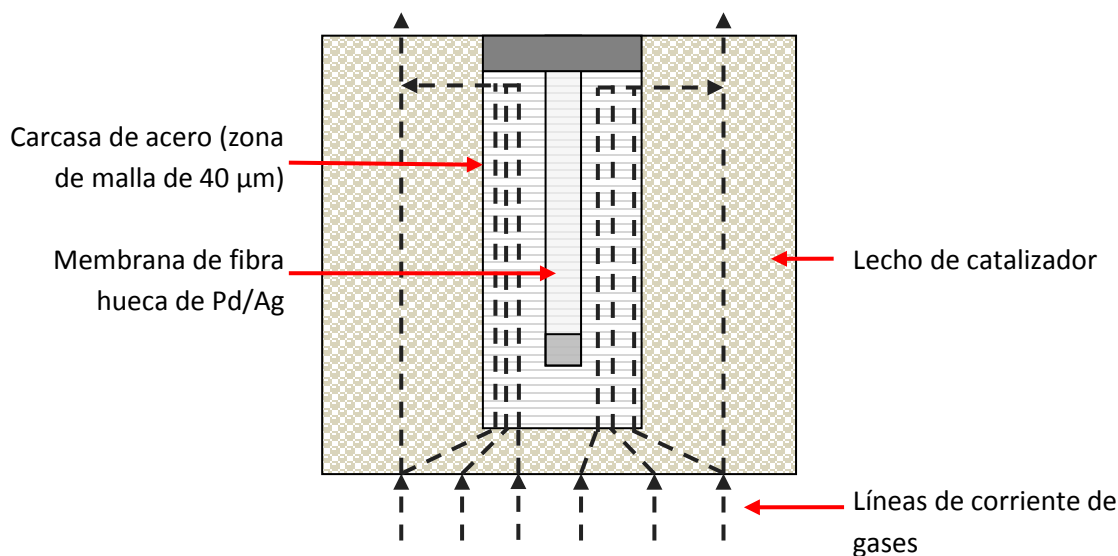


Figura H.5 Esquema del *bypass* generado por la carcasa de acero.

Para confirmar la existencia del *bypass*, se desconectó el acople entre el reactor y el sistema membrana-carcasa y se introdujo una nueva carcasa de acero. Ésta fue rellena con soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de tamaño de partícula comprendido entre 75 y 150 μm con el objetivo de generar una pérdida de carga similar al lecho de catalizador. Con esta nueva configuración de reactor se realizó un experimento en el RLFZ a 550 $^\circ\text{C}$ bajo las mismas condiciones que en la Figura H.2. Así, a tenor de los resultados del nuevo experimento (Figura H.6), se confirmaba la presencia del *bypass* en la configuración de RLFZ con la membrana de fibra hueca en su interior. En él no hay desactivación del catalizador, indicando una buena transferencia de catalizador entre ambas zonas del lecho y, además, la conversión de propano obtenida (30%) es acorde para las condiciones de reacción. Por último, se observó que la tonalidad del catalizador dentro del reactor era perfectamente uniforme.

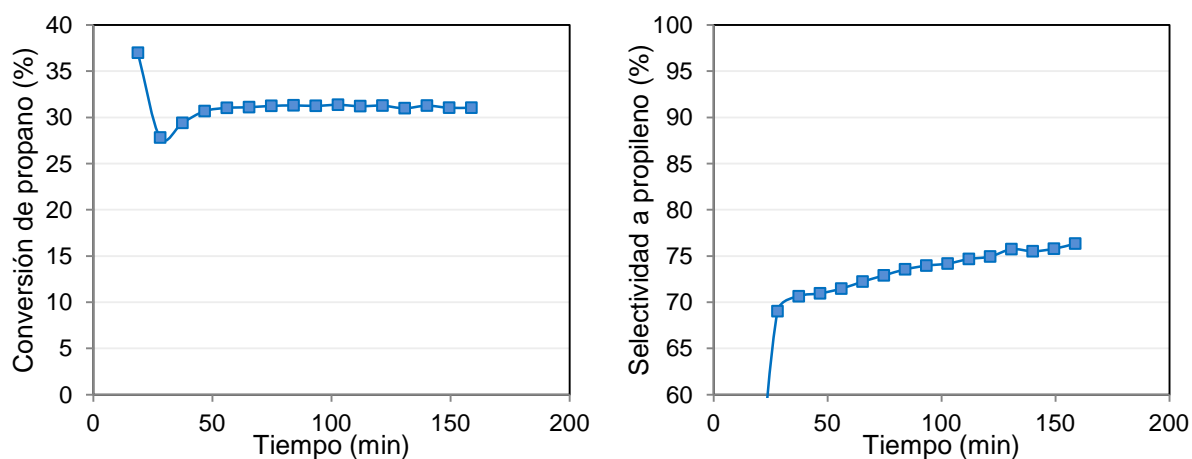


Figura H.6. Conversión de propano (izquierda) y selectividad a propileno (derecha) en el RLFZ provisto de la carcasa de acero rellena de sólido. Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75\text{-}150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,50$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $\text{C}_3\text{H}_8,\text{in}=50\%$; $\text{O}_2,\text{in}=3\%$; $T_r=550^\circ\text{C}$;

Así, debido a la generación del *bypass* se decidió no emplear la configuración del RLFZ con la membrana de fibra hueca para el estudio.

ANEXO I

OTROS RESULTADOS COMPARATIVOS

En el presente anexo se muestran resultados que, por temas de extensión y redundancia, no han sido incluidos durante el capítulo de resultados y discusión de la memoria. Éstos corresponden a rendimientos o comparativas individualizadas de conversión y selectividad.

La Figura I.1 muestra los rendimientos obtenidos en el RLFZ sin agente oxidante (RLF convencional) para diferentes temperaturas de reacción. La gráfica se obtiene a partir de los resultados de conversión y selectividad que quedan expuestos en la memoria.

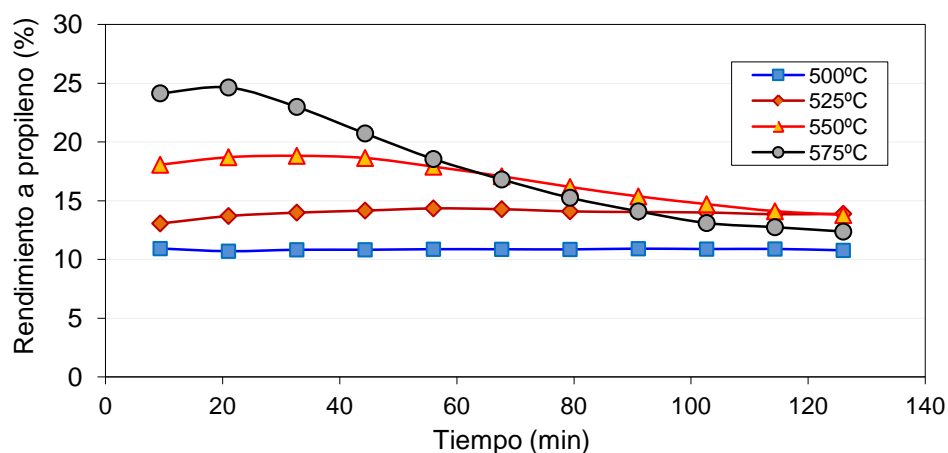


Figura I.1 Rendimiento a C_3H_6 en un RLFZ (RLF convencional) para diferentes temperaturas. Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu m$; $W_{cat}=70g$; $u_{r,reg}=2,5$; $u_{r,react}=1,75$; $Q_{T,in}=162mL_{STP}/min$; $C_3H_8, in=50\%$

En la Figura I.2 se muestra el rendimiento obtenido para la tanda de experimentos en el RLFZ y el RLFZ con membrana a diferentes temperaturas de reacción, y que no ha sido incluida en la memoria al figurar la conversión y selectividad obtenidas.

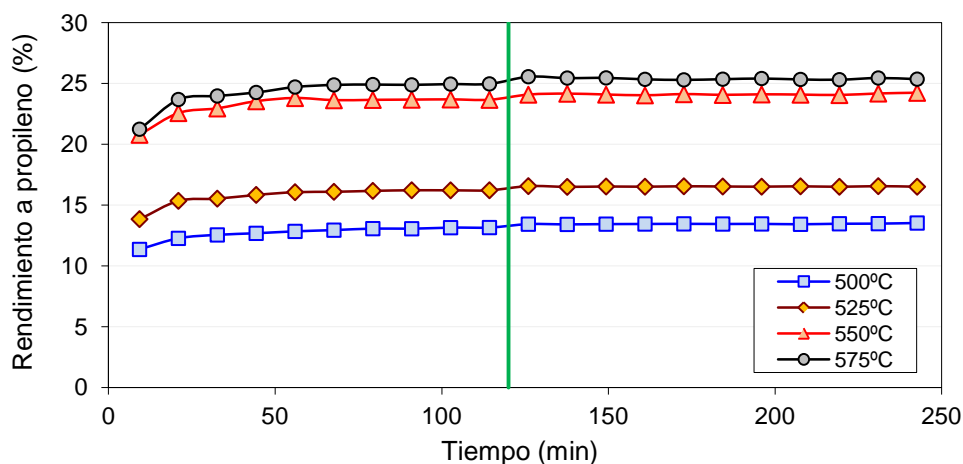


Figura I.2. Rendimiento a propileno en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (dos últimas horas). Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu m$; $W_{cat}=70g$; $u_{r,reg}=2,5$; $u_{r,react}=1,75$; $Q_{T,in}=162mL_{STP}/min$; $C_3H_8, in=50\%$; $O_2, in=Óptimo$ $P_{vacio, RLFZ con membrana}=1bar$

En la memoria se ha representado una comparativa de resultados entre el RLF convencional, el RLFDZ y el RLFDZ con membrana para las diferentes temperaturas de reacción. Con el objetivo de tener más representaciones comparativas, en las Figuras I.3-I.6 se muestran la comparativa de resultados de conversión y selectividad a las diferentes temperaturas de trabajo.

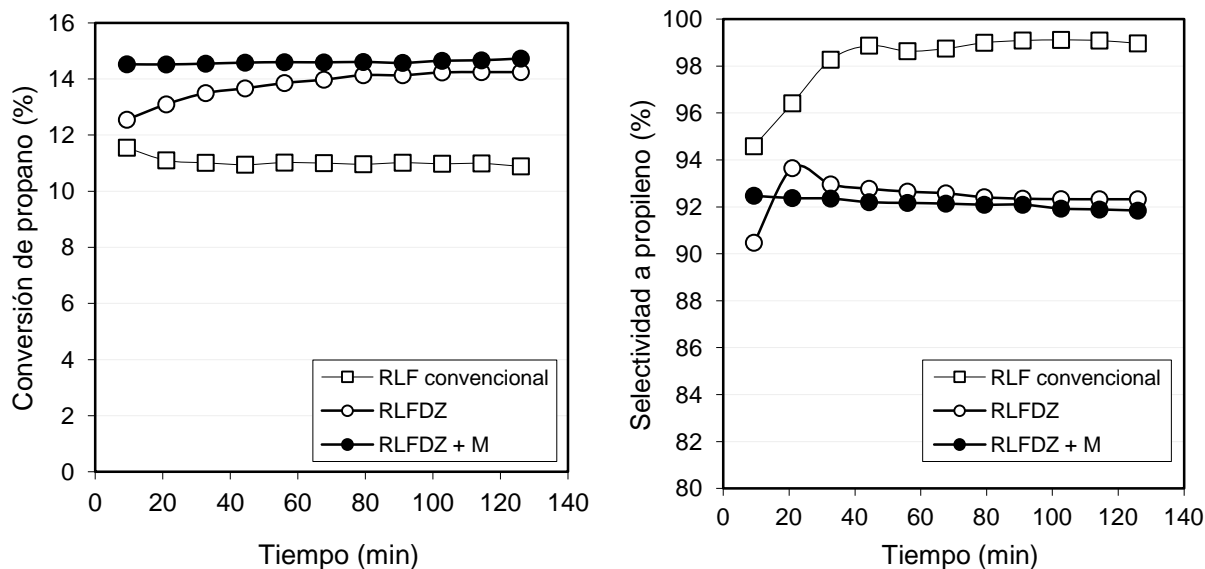


Figura I.3. Comparativa de la conversión de propano (izquierda) y de la selectividad a propileno (izquierda) con diferentes configuraciones de reactor a una temperatura de 500°C.

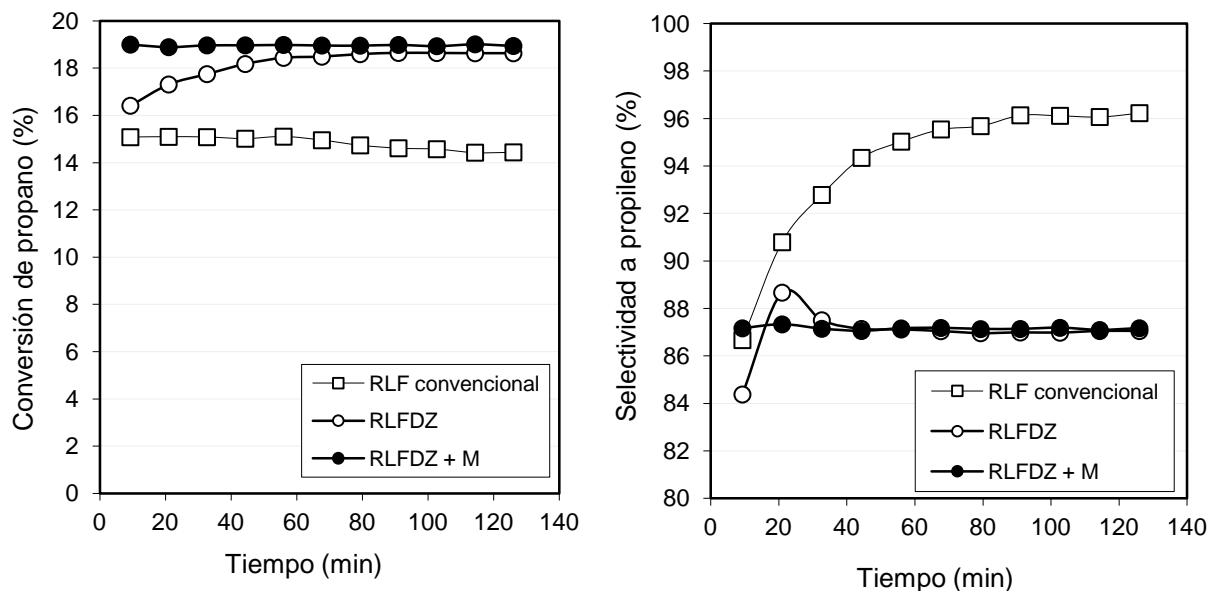


Figura I.4. Comparativa de la conversión de propano (izquierda) y de la selectividad a propileno (izquierda) con diferentes configuraciones de reactor a una temperatura de 525°C.

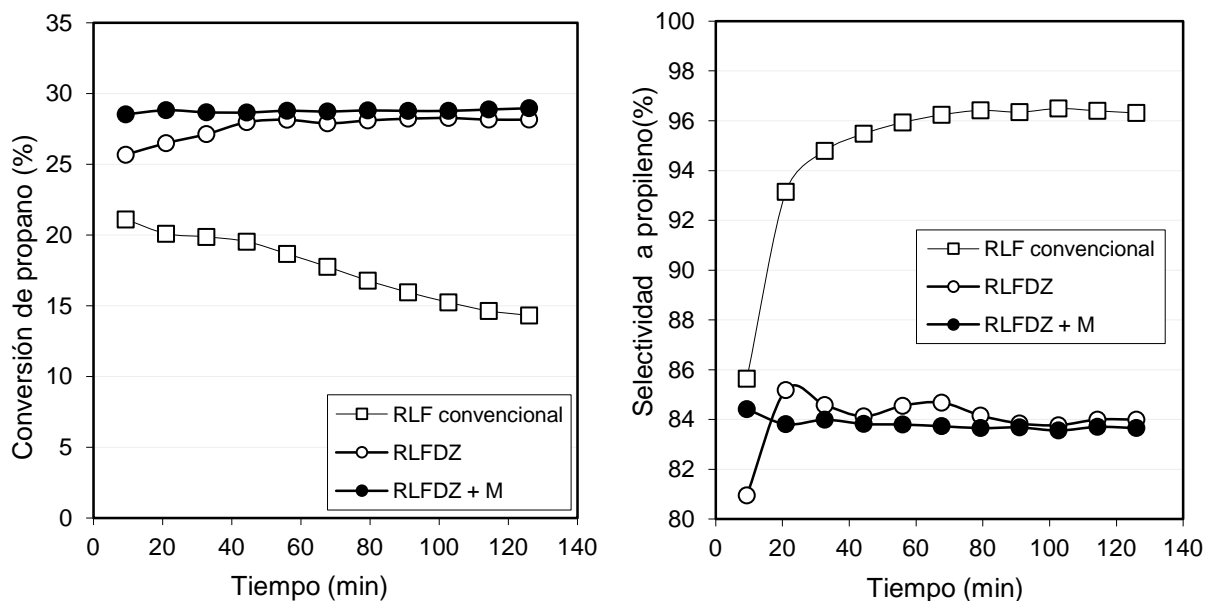


Figura I.5. Comparativa de la conversión de propano (izquierda) y de la selectividad a propileno (izquierda) con diferentes configuraciones de reactor a una temperatura de 550°C.

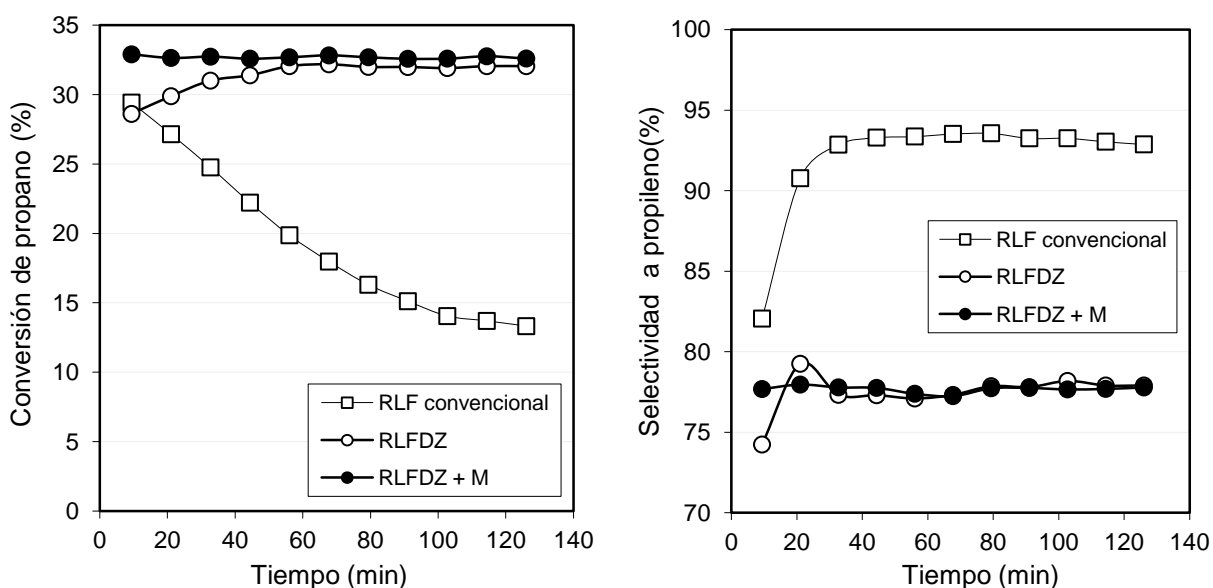


Figura I.6. Comparativa de la conversión de propano (izquierda) y de la selectividad a propileno (izquierda) con diferentes configuraciones de reactor a una temperatura de 575°C.

De las Figuras I.3-I.6 se observa que la selectividad a propileno en el RLF convencional es mayor que en los otros sistemas. Esto se debe a que no hay introducción de agente oxidante en regeneración. En cambio, las conversiones de propano de los sistemas multifuncionales presentan valores mayores y, además, estables a lo largo del tiempo. Comparando el RLFMZ y el RLFMZ con membrana se observa como las selectividades obtenidas en cada experimento son casi idénticas, mientras que, en todas ellas, se aprecia un incremento en la conversión de propano.

En la tanda de experimentos donde se evaluaba la afección de la variable $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ se muestran los resultados de conversión de propano y selectividad a propileno en el capítulo de resultados. En la Figura I.7 se puede observar cuál sería la representación del rendimiento de dicha tanda experimental.

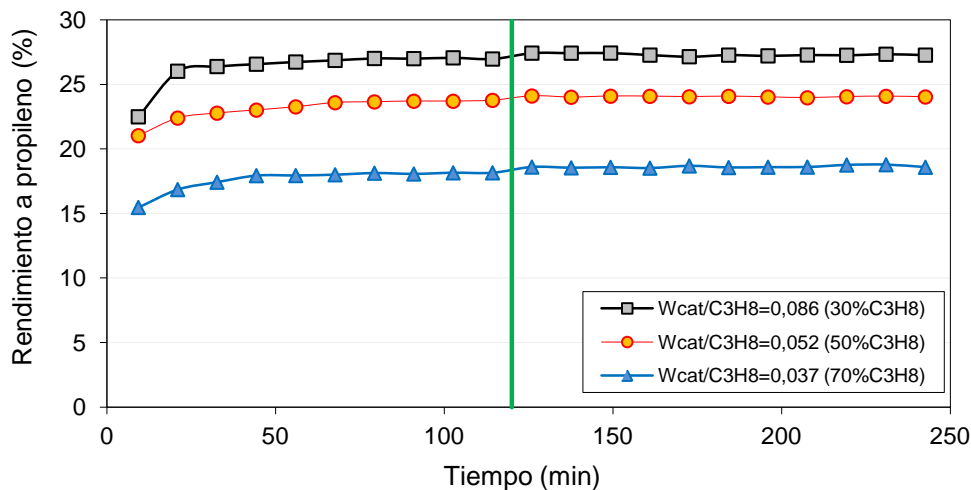


Figura I.7. Rendimiento a propileno en el RLFZ (dos primeras horas) y en el RLFZ con membrana (dos últimas horas). Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $W_{\text{cat}}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,037-0,086 \text{ k}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$; $O_{2,\text{in}}=\text{Óptimo}$; $P_{\text{vacío,RLFDZ con membrana}}=1\text{mbar}$

En el capítulo de resultados se recoge una comparativa de rendimiento a propileno obtenido en dos reacciones no consecutivas llevadas a cabo en idénticas condiciones. En las Figuras I.8 e I.9 se muestran los resultados de conversión y selectividad obtenidos para ambos experimentos.

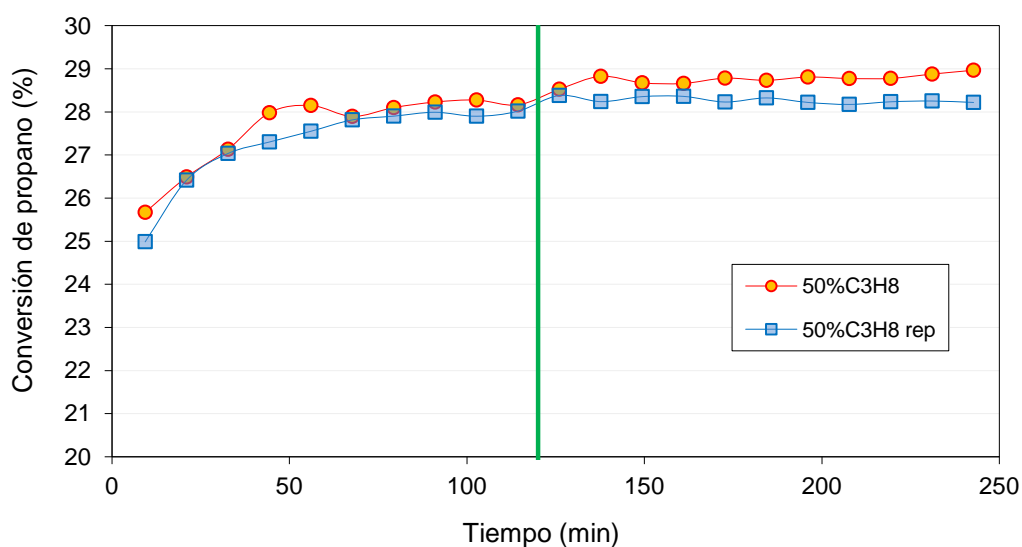


Figura I.8. Comparativa de la conversión a propano para dos reacciones en idénticas condiciones de operación. Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p=75-150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}=50\%$; $O_{2,\text{in}}=3\%$; $P_{\text{vacío,RLFDZ con membrana}}=1\text{mbar}$

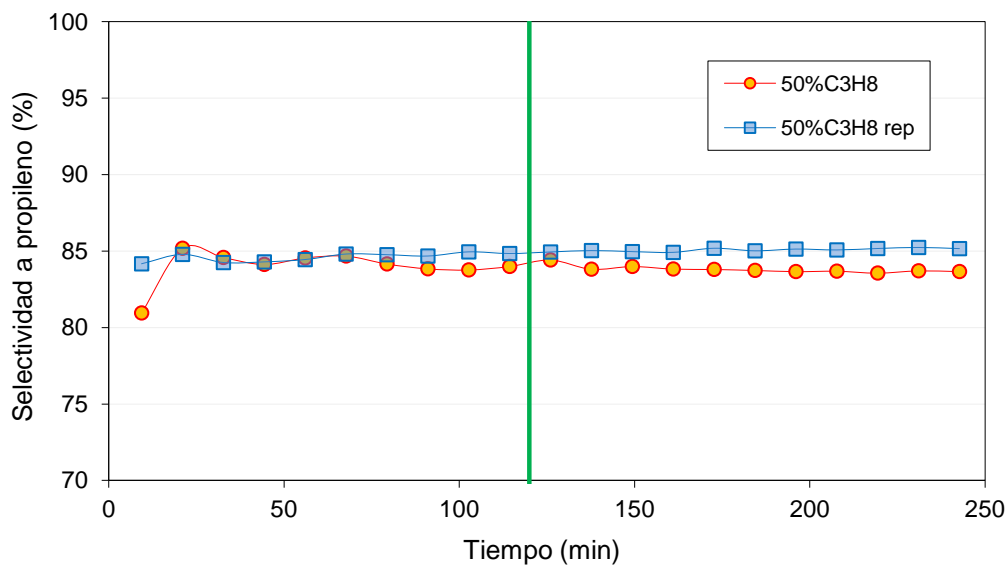


Figura I.9. Comparativa en la selectividad a propileno para dos reacciones en idénticas condiciones de operación. $\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$; $d_p=75\text{-}150\mu\text{m}$; $W_{\text{cat}}=70\text{g}$; $u_{r,\text{reg}}=2,5$; $u_{r,\text{reac}}=1,75$; $Q_{T,\text{in}}=162\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$; $\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}=50\%$; $\text{O}_2, \text{in}=3\%$ $P_{\text{vacío,RLFDZ con membrana}}=1\text{mbar}$

De las Figuras I.8 e I.9 se observa cómo la conversión es ligeramente superior en uno de los experimentos a costa de obtener una menor selectividad a propileno. Éste suceso puede considerarse habitual, pues la conversión y la selectividad para experimentos realizados en idénticas condiciones se encuentran muy relacionados entre sí, tal y como se observa en la gráfica de rendimiento de la memoria (Figura IV.16, página 26), donde se considera que el rendimiento de ambas reacciones es el mismo.

