

ANEXOS



ANEXO A

REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

A.1) Reactores de lecho fluidizado. Generalidades:

La fluidización es la consecución de propiedades correspondientes a un fluido para un lecho de partículas sólidas de pequeño tamaño, por efecto del contacto con un gas o líquido en flujo vertical ascendente. Se habla de “lecho fluidizado” cuando el comportamiento del lecho de partículas reúne las siguientes características:

- a) Horizontalidad en la superficie del lecho, aún inclinado el recipiente.
- b) Existencia de flujo de sólido al practicar un orificio en la pared del recipiente.
- c) Cumplimiento del principio de vasos comunicantes.

La fluidización de un sólido no siempre es posible y depende tanto de las características de las partículas sólidas como de las propiedades del gas de contacto. Las condiciones requeridas en las partículas para poder ser utilizadas en reactores de lecho fluidizado [29] se muestran en la Tabla A.1.

Tabla A. 1 Propiedades deseables en las partículas para una buena fluidización

Propiedades	Rango deseado	Comentario
Ø partícula	50 µm – 1,6 mm	Los finos pueden dar lugar a cohesión, disminuyendo las propiedades de fluidización.
Distribución de tamaños	Ni muy amplio ni estrecho	Estrecho: malas propiedades de fluidización. Amplio segregación de partículas.
Forma	Redondeada: longitud/espesor ≤ 3	Las formas de disco o aguja inhiben la fluidización.
Rugosidad	Suave	Una cierta rugosidad es tolerable.
Resistencia a la atrición	Tan fuerte como sea posible	Las partículas deben poseer resistencia a la atrición porque pasan muchas horas en el lecho
Dureza	Evitar elasticidad y excesiva dureza	Las compresibles dan lugar a fuerzas interparticulares. Las duras pueden causar desgaste de los componentes del equipo

Los intervalos pueden ser puntualmente rebasados de modo que, por ejemplo, el polvo (partículas finas) es fluidizable mediante agitación o vibración suave [30] pero no fluidizable sin ayuda mecánica debido a la magnitud de las fuerzas de cohesión interparticulares.

Existen, principalmente, tres clasificaciones de reactores de lecho fluidizado en función del tipo de contacto fluido-sólido, del modo de operación y del régimen de flujo gas-sólido que presentan [31].

Configuración según el tipo de contacto:

- *Gas-Sólido*
- *Líquido-Sólido*
- *Gas-Líquido-Sólido*

Configuración según el modo de operación:

- *Reactores de lecho fluidizado convencionales* (RLF). Las partículas fluidizan y se encuentran permanentemente en el reactor.

Configuración según el régimen de flujo Gas-Sólido (en orden creciente de la velocidad del gas):

- ✓ Lecho fluidizado a velocidad de mínima fluidización
- ✓ Lecho fluidizado burbujeante
- ✓ Lecho fluidizado turbulento
- ✓ Lecho fluidizado con fluidización rápida
- ✓ Lecho fluidizado con transporte neumático

- *Reactores de lecho fluidizado circulante* (RLFC). Las partículas fluidizadas se extraen del reactor para, posteriormente, ser recirculadas a su interior.

Configuración según el régimen de flujo Gas-Sólido (en orden creciente de la velocidad del gas):

- ✓ Fluidización rápida
- ✓ Transporte neumático
- ✓ Transporte de partículas densas

Entre las ventajas de los RLF destacan [31-36]:

- Baja pérdida de carga respecto a las operaciones en lecho fijo.
- Excelente capacidad de transferencia de calor (y, por tanto, gran homogeneidad térmica a lo largo del lecho).
- Contacto fluido-sólido muy eficiente.
- Posibilidad de empleo de un amplio rango de partículas y variedad de materiales.

Un RLFC cuenta con ventajas adicionales además de las señaladas para los RLF [35]:

- Posibilidad de trabajar a altas velocidades de circulación en el lecho.
- Posibilidad de realizar dos reacciones diferentes al mismo tiempo.
- Distribución uniforme de tiempos para fase sólida y fase gas.

A.2) *Aplicación y desarrollo de los reactores de lecho fluidizado:*

Aunque los procesos de contacto gas-sólido son utilizados desde tiempos remotos, es en 1637 cuando se registra por vez primera la aplicación tecnológica de la fluidización en el libro *Applying the principles learned from the nature*, donde se describe la separación de las arenas del grano a través de un proceso de vibración-aventamiento [36]. La primera aplicación de un reactor de lecho fluidizado tuvo lugar ya en el siglo XX en Alemania, donde se utilizó para producir combustible a partir de la gasificación de carbón [37]. A partir de entonces, la tecnología de los RLF convencionales ha sufrido una gran expansión y se han desarrollado nuevos modelos en función de la velocidad de flujo requerida, el tamaño de partícula y el tipo de fluido utilizado [29]. Una recopilación de los modelos de reactor de lecho fluidizado desarrollados [29] se muestra en la Tabla A.2.

Tabla A. 2 Modelos de reactor de lecho fluidizado

Modelo de reactor	Medio de fluidización	Tamaño tipo 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

Múltiples tecnologías y aplicaciones industriales se han visto favorecidas por el desarrollo de reactores de lecho fluidizado de modo que, en función del sistema gas-sólido utilizado, se pueden llevar a cabo procesos físicos (segregación de sólidos) o químicos (reacciones gas-sólido, reacciones catalíticas y reacciones en fase gas). Entre los procesos químicos consolidados a nivel industrial destacan el craqueo catalítico (FCC), llevado a cabo en un reactor tipo Riser (RLFC), la combustión y la gasificación [38]. Respecto a los procesos físicos, el más habitual es el secado de partículas en la industria alimentaria.

La adaptación a diferentes procesos constituye un factor clave en la implantación y el desarrollo de reactores de lecho fluidizado. Por este motivo se requiere optimizar el diseño de los reactores, así como realizar un estudio pormenorizado de las variables de operación del sistema, a fin de adaptar el modo de contacto sólido-fluido a los requerimientos del proceso y optimizar así la selectividad al producto de interés en cada caso.

En esta línea, y a lo largo de más de una década, el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza investiga alternativas a los procesos ya existentes para operar en continuo, tanto para sistemas de oxidación catalítica con separación de etapas oxidación-reducción, como para sistemas en los que se produce desactivación del catalizador por formación de coque. La idea inicial fue utilizar un reactor de lecho fluidizado para procesos en los que el catalizador pasase por diferentes zonas (oxidación, reducción), logrando la separación de atmósferas en el mismo lecho mediante la alimentación localizada de reactivos en diferentes puntos del mismo. El objetivo es aunar las ventajas de los sistemas de RLF (isotermicidad del lecho e intensa mezcla de sólidos) pero empleando un único reactor que pueda funcionar en continuo, permitiendo el trasvase de catalizador entre ambas zonas [1].

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

La configuración del RLF en la que el agente oxidante se introduce por la zona inferior del lecho y el agente reactivo se introduce en un punto intermedio del lecho fue utilizada por primera vez en una patente de Monsanto para la producción de etilbenceno a partir de la dimerización oxidativa detolueno [39]. Sin embargo, en dicho estudio no se indica que exista algún tipo de transporte de oxígeno en la red cristalina del catalizador. En 1979, Hupp y Swift [40] describieron un reactor de lecho fluidizado con una zona oxidante y una reductora, con circulación de sólido entre ambas zonas y alimentación de oxígeno e hidrocarburo en diferentes puntos del lecho, aunque no llegaron a utilizar dicho sistema en sus experimentos. En el mismo año, la solicitud de patente presentada por Callahan [41] describe una sola cámara donde ocurre la reacción y la regeneración, de forma que el catalizador se mueve de una zona a otra, pero los gases de la zona de reacción no se mezclan con los de la zona de oxidación. Ya en 2001, [42] plantea también un lecho fluidizado de dos zonas, en el que ambas zonas son del mismo tamaño, donde se pueden alimentar distintos gases en cada una de ellas, siendo la utilidad de estas alimentaciones separadas la optimización de la atmósfera de reacción. En la solicitud de patente presentada por Ros en 2007 [43] se describe un reactor de dos zonas de distinta sección, aplicado a reacciones gas-sólido catalíticas, donde el propósito de estas dos zonas es cambiar el tiempo de residencia entre ambas, trabajando en la segunda sección en un lecho tipo riser.

Con esta misma filosofía, el grupo CREG ha investigado y desarrollado dos sistemas basados en la creación de diferentes atmósferas en el mismo lecho de catalizador que permitan la operación en continuo: el *reactor de lecho fluidizado de dos zonas* (RLFDZ) y el *reactor de lecho fluidizado de circulación interna* (RLFCI) [44]. A partir de estos sistemas de reacción, las líneas de investigación del grupo se han centrado en el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas [45-49] y separación de hidrógeno a partir de mezclas de hidrocarburo ricas en hidrógeno (pirólisis de biomasa y descomposición termo-catalítica de gas natural) [50]. Un esquema de las diversas configuraciones de RLFDZ utilizadas en las investigaciones del CREG se muestra en la Figura A.1.

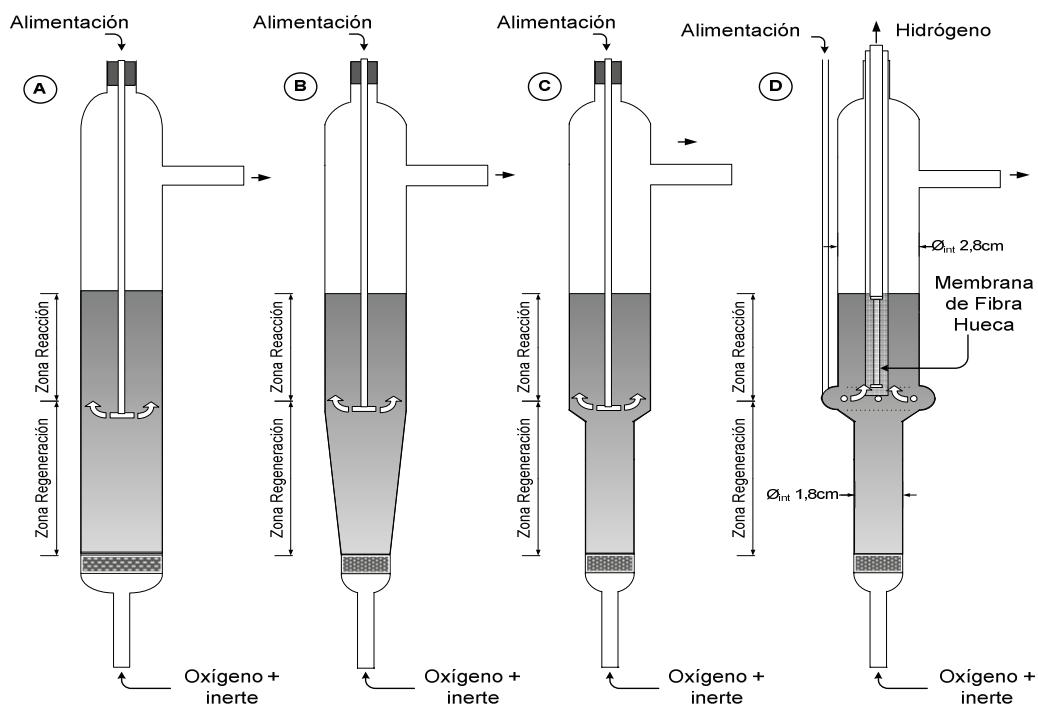


Figura A. 1 Distintas configuraciones de Reactores de Lecho Fluidizado de Dos Zonas. A) RLFDZ con sección constante. B) RLFDZ con cambio de sección progresivo. C) RLFDZ con cambio brusco de sección. D) RLFDZ con cambio brusco de sección y membrana permeoselectiva a H₂.

La característica fundamental de un RLFDZ radica en que se dispone de dos zonas de alimentación separadas, una de ellas en la parte inferior del reactor y otra que permite la introducción de los reactivos en un punto intermedio del lecho. Trabajando en las condiciones adecuadas de operación, se puede lograr la creación de dos zonas del reactor con diferentes atmósferas. El campo de aplicación de este nuevo modelo de reactor es muy amplio ya que multitud de reacciones catalíticas heterogéneas, debido a la desactivación del catalizador o a la saturación del adsorbente, se han de llevar a cabo de forma discontinua o semi-continua en reactores de lecho fijo o RLFC. Con estas nuevas configuraciones, la posibilidad de operar de forma continua empleando un único reactor supone una gran ventaja.

En cuanto al Reactor de Lecho Fluidizado con Circulación Interna (RLFCI), la configuración presenta una lámina vertical en su interior de modo que se generan dos zonas (reacción y regeneración, respectivamente) y la transferencia de sólido entre ambas se produce mediante unas conexiones en la parte superior e inferior de la placa divisoria. El trasvase de catalizador entre las zonas inferior y superior sucede a partir del cambio de velocidad del gas a ambos lados de la lámina que genera un gradiente de presión. El RLFCI ha sido utilizado tanto en deshidrogenación de propano [49] como en deshidrogenación oxidativa de butano [48]. La Figura A.2 muestra un esquema del RLFCI diseñado por el grupo de investigación CREG.

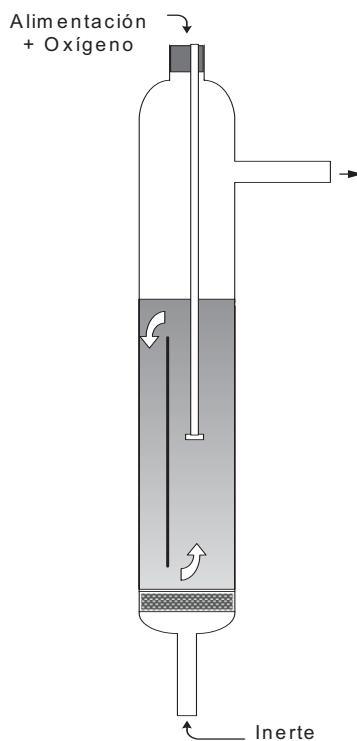


Figura A. 2 Esquema de un Reactor de Lecho Fluidizado con Circulación Interna (RLFCI).

En un primer momento, el RLFDZ se utilizó para llevar a cabo una oxidación catalítica selectiva (acoplamiento oxidativo de metano) [45], ya que los modos habituales de operación no lograban controlar el estado de oxidación del catalizador, con las consecuentes pérdidas de selectividad al producto deseado. En esta ocasión, se usaron catalizadores tipo redox actuando como un reservorio de oxígeno para ser transferido en reacciones de oxidación, permitiendo la segregación de zonas con diferente naturaleza redox en el RLFDZ. De esta forma, en una de ellas se produce la reacción de oxidación selectiva y en la otra zona tiene lugar la re-oxidación del catalizador, pudiendo controlar de forma más eficiente el estado de oxidación del catalizador e incrementando la selectividad del proceso. Se comprobó que era posible agotar la mayor parte del oxígeno por debajo del punto de introducción del hidrocarburo.

Más tarde, se demostró que la selectividad a olefinas, principalmente a butadieno, puede ser incrementada mediante otra reacción redox como la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre catalizadores VMgO, cuando se usa un RLFDZ [46]. La oxidación parcial de n-butano para la producción de anhídrido maleico se estudió en un RLFCI empleando un catalizador comercial VPO [48], obteniéndose rendimientos a anhídrido maleico que superaban a los obtenidos en otros sistemas de reacción con altas concentraciones de hidrocarburo y sin utilizar ciclos redox como es el caso del lecho fijo o reactores de membrana [49]. Su aplicabilidad a reacciones en las que la formación de coque provoca la desactivación del catalizador quedó demostrada en el trabajo realizado sobre deshidrogenación de n-butano con catalizadores $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [47] y, posteriormente, se estudió [49] la deshidrogenación de propano empleando un catalizador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, alcanzando rendimientos a propileno del 30%. El principio de funcionamiento del RLFDZ aplicado a reacciones de deshidrogenación de alcanos, consiste en la alimentación de oxígeno junto con inerte por la parte inferior

del reactor mientras el hidrocarburo se alimenta por un punto intermedio del lecho, de forma que en la parte inferior, el oxígeno se consuma al reaccionar con los depósitos de coque del catalizador y en la zona superior suceda la deshidrogenación. Si la separación de ambas zonas es buena, la deshidrogenación de alcanos tendrá lugar en ausencia oxígeno y el movimiento de sólido entre las dos regiones permitirá la consecución del estado estacionario, permitiendo la regeneración *in situ* del catalizador en continuo. Al mismo tiempo, la combustión del coque en la zona inferior del reactor supondría una importante fuente de energía para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación, dado su carácter endotérmico.

En todas las investigaciones llevadas a cabo por el CREG se usaron, en primer lugar, reactores de tamaño relativamente pequeño (3cm de diámetro) y construidos en cuarzo. Posteriormente, y con el objetivo de comprobar la viabilidad de los sistemas a escalas mayores en las que no fueran preponderantes los efectos de interacción burbuja-pared, se diseñaron y construyeron, en acero inoxidable, reactores de mayor tamaño (6 y 10 cm de diámetro interno). Rubio [48] comprobó que los resultados obtenidos en un reactor de hasta 10 cm de diámetro interno son similares a los observados a escalas inferiores. Gascón [49] amplió dicho trabajo mediante el estudio de la oxidación parcial de n-butano sobre un catalizador VPO, y al igual que en el caso anterior, observó que el cambio de escala no supone una pérdida de selectividad a anhídrido maleico.

El foco de investigación actual del CREG se centra en la aplicación del reactor de dos zonas a procesos de reformado por vapor autocatalítico o aromatización de metano para la producción de benceno, tolueno y xileno [51]. Se está profundizando en el estudio de las distintas variables de operación, su influencia en el rendimiento del proceso y la geometría del reactor para la adaptación a procesos con caudales de distinta magnitud [51].

Por otro lado, diversos trabajos muestran la posibilidad de utilizar los reactores de lecho fluidizado junto con membranas [52] que permitan distribuir reactivos dentro del reactor [53,54] o bien eliminar algún producto [55] para mejorar los rendimientos obtenidos, por lo que podría ser interesante incluir este modo de trabajo a un RLFDZ. En este sentido se ha estudiado en el presente Proyecto la incorporación al RLFDZ de membranas selectivas al hidrógeno para desplazar el equilibrio en procesos como la deshidrogenación de propano compensando la mayor tendencia a formar coque en esas condiciones con la regeneración continua del catalizador propia del RLFDZ [1].

A.4) Reactores de membrana:

Los reactores de membrana constituyen uno de los más completos sistemas compactos de reacción en la actualidad, si bien continúan en proceso de investigación y mejora de sus prestaciones. La multifuncionalidad reunida en un único reactor, permite reducir los costes del proceso aumentando la seguridad del mismo gracias a la simplicidad del sistema. La limitación la impone la integración de la membrana en íntimo contacto con el sistema de reacción y la adaptabilidad de su geometría. La utilización de membranas poliméricas permite grandes mejoras en procesos que tienen lugar a bajas temperaturas [56,57], pero resultan inaplicables en condiciones más exigentes, lo que restringe su uso a nivel industrial [58]. Las membranas inorgánicas (metálicas [59], con materiales microporosos [60, 61] o cerámicos [62]) sin embargo,

podrían soportar altas temperaturas por lo que las investigaciones se centran en su adaptación a los reactores de membrana.

Una de las aplicaciones del reactor basado en membranas inorgánicas consiste en eliminar un producto de la mezcla de reacción. Si la conversión de equilibrio de la reacción está limitada termodinámicamente, retirando uno de los productos (por permeoselectividad) se incrementa la conversión por desplazamiento del equilibrio. Los reactores de membrana se utilizaron ya hace varias décadas para la eliminación de H₂ [59] en procesos de reformado [63] y deshidrogenación de alkanos. Dentro de esta categoría, los reactores de membrana basados en paladio son los más estudiados, pero todavía no se han implantado industrialmente debido al elevado coste del Pd. La deposición de capas finas de paladio (2 µm de espesor) sobre soportes cerámicos podría constituir una solución factible al problema de coste, incrementando además la permeabilidad a hidrógeno [64]. Un segundo inconveniente de los reactores de membrana para la retirada de H₂ es la tendencia al aumento de formación de materiales carbonosos (coque). Este hecho se ha observado en muchos casos y, debido a la rápida desactivación causada por la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, se observa un descenso continuo en la conversión, efecto contrario al buscado [28,65,66]. En este capítulo se propone el empleo de un caso particular de membrana de paladio, denominada membrana de fibra hueca de Pd que, combinada con un RLFDZ capaz de contrarrestar la desactivación del catalizador, podría ser capaz de superar las limitaciones mencionadas.

A.5) Reactor multifuncional:

El reactor multifuncional utilizado en la realización del presente proyecto, mostrado en la Figura H.1(D), constituye una modificación del diseño original del RLFDZ en el que la varilla central con distribuidor de alimentación se ha sustituido por una entrada lateral de la alimentación, ubicando la membrana de fibra hueca de Pd en el espacio correspondiente a la varilla original. El reactor se compone de dos tubos de cuarzo de diferente sección conectados por un elemento intermedio de sección variable a modo de distribuidor lateral de gas. La zona del lecho bajo la entrada lateral (zona de regeneración) posee un diámetro interno de 1,8cm y la zona superior (zona de reacción), $\varnothing_{int,sup} = 2,8\text{cm}$. Este cambio de sección permite disponer de un mayor control de los caudales y de las velocidades de circulación de los distintos flujos de la alimentación. La distribución del gas en la zona inferior se realiza a través de una placa de cuarzo sinterizado, con diámetro de poros entre 40 y 90 µm. La alimentación de los reactivos, a mitad de lecho, se realiza a través de un anillo distribuidor que consta de 6 orificios, situado en la zona de cambio de sección. La fibra hueca de paladio se coloca en el interior de un tubo de alúmina, de 1cm de diámetro externo y un tamaño de poro de 1,9 µm, con el fin de que las partículas del catalizador no la erosionen ni dañen. La conexión entre la membrana de fibra hueca y el tubo protector se efectúa mediante un tapón realizado a base de teflón enrollado y resina epoxi de sellado (Araldit). Asimismo, las conexiones entre el tubo protector y la tubería de conexión a la bomba de vacío y, entre el tubo protector y el reactor de cuarzo se realizan mediante sendas uniones de silicona. Las temperaturas que soportan estas uniones son inferiores a los 200°C, ya que se sitúan fuera de la zona sometida a las altas temperaturas del horno calefactor (550°C) y, además, se aislan de éste mediante lana de vidrio. Por tanto, no existe riesgo de fusión de la silicona.

Una de las características ventajosas de este reactor consiste en que, a priori, resuelve un problema típico de los procedimientos con recuperación de hidrógeno. La combinación de una membrana selectiva al hidrógeno con un reactor de dos zonas permite conjugar en un solo dispositivo dos ventajas complementarias. El reactor de membrana permite aumentar la conversión de equilibrio de la reacción, tal como es bien conocido [67], y en el caso de reacciones en las que se produce hidrógeno, éste se puede retirar del medio de reacción mediante membranas de paladio o sus aleaciones, o mediante membranas cerámicas densas, selectivas a hidrógeno. Sin embargo un inconveniente habitual de los reactores de membrana en los que se retira hidrógeno del medio de reacción es que aumenta la velocidad de desactivación del catalizador, formándose materiales carbonosos, como coque. Al combinar el reactor de membrana con el reactor de lecho fluidizado de dos zonas, se evita el problema de la desactivación del catalizador, ya que éste se puede regenerar en continuo, manteniendo la ventaja del reactor de membrana, consistente en que se alcanza una mayor conversión que en un reactor convencional de lecho fijo, puesto que al retirar el hidrógeno, que es un producto de la reacción, ésta se desplaza hacia el aumento de la formación de productos.

ANEXO B

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LA MEMBRANA DE FIBRA HUECA

Una *membrana* es una fase permeable, a menudo en forma de una capa fina, constituida por una variedad de materiales desde sólidos inorgánicos hasta distintos tipos de polímeros. El objetivo principal de una membrana consiste en controlar el intercambio de materiales entre dos fases fluidas adyacentes actuando selectivamente como una barrera para separar diferentes especies, bien por tamizado o controlando su tasa relativa de transporte a su través. Los procesos de transporte a través de la membrana son el resultado de un flujo forzado, generalmente asociado al gradiente de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico entre las distintas fases [64]. Las membranas se clasifican, en función de su tamaño de poro, en macroporosas, mesoporosas, microporosas y densas (Tabla B.1). Se observa que, cuanto menor es el diámetro de poro de las membranas, mayor es la separación de gases y menor su permeabilidad [64].

Tabla B.1 Clasificación de los tipos de membranas según su diámetro de poro

Membrana	d_{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 Microporosa	2-50 <2	Knudsen Proceso activado	$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 3,74$ Alto	Alta Media	Media Baja
Densa de Pd	-	Fick	Infinito	Muy baja	Nula

En particular, las membranas inorgánicas ofrecen algunas ventajas sobre las orgánicas debido a su estabilidad a temperaturas relativamente altas, así como a su gran resistencia mecánica y química y su excelente selectividad y permeabilidad. La síntesis de materiales inorgánicos densos o microporosos para la preparación de membranas constituye un factor clave a la hora de incrementar su aplicación en el campo de la catálisis [64].

Para realizar el presente proyecto se ha utilizado una membrana densa suministrada por el grupo de investigación de Dr. K. Li del Imperial College London (Reino Unido). Se trata de una membrana de Pd selectiva a hidrógeno, en la que el Pd ha sido depositado directamente sobre un soporte de fibra hueca de alúmina con una estructura simétrica. Esta membrana se ciñe al criterio de la selectividad, siendo exclusivamente selectiva al hidrógeno. Además, se ha diseñado depositando el paladio en monocapa sobre la superficie de la membrana de fibra hueca de alúmina para aumentar los flujos de permeación y disminuir los costes respecto a las membranas comerciales de Pd (espesor comercial ~100-150 μm y coste ~5-10 €/g Pd).

El mecanismo de transporte de H₂ a través de las membranas de paladio se debe a la interacción de los átomos de hidrógeno con el Pd metal. El H₂ se disocia produciéndose quimisorción en la superficie de la membrana y, posteriormente, se disuelve en la matriz de Pd. Finalmente, el hidrógeno atómico difunde hacia el otro lado de la membrana impulsado por la ΔP_{H2} a ambos lados de la misma [64]. Las evidencias experimentales muestran que ninguna molécula de otro gas es capaz de permear a través de la densa capa de paladio.

A continuación, se detallan los procesos de síntesis de la membrana cerámica de fibra hueca y de la deposición de paladio en capa fina sobre el soporte de alúmina.

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 [68]. 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.

a) Preparación de la suspensión para “spinning”:

La suspensión a mecanizar para fabricar la membrana de fibra hueca contiene, en esencia: polvos cerámicos, aditivos 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 la porosidad, el tamaño de poro y la distribución de tamaños de poro de la fibra final [69]. En este caso, se ha optado por polvos de alúmina. La relación de materiales usados se muestra en la Tabla B.2.

Tabla B.2 Materiales utilizados en síntesis de la fibra hueca cerámica

Compuesto	Fracción	Función
Polvo de alúmina	0.01μm [γ/α , S _g = 100 m ² /g] 0.3μm [γ/α , S _g = 15 m ² /g] 1μm [α , S _g = 10 m ² /g]	Material de membrana
Politersulfonato (PESf)	-	Aglomerante
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	-	Disolvente
Arlacel (P135)	-	Aditivo

En primer lugar se dispersan los polvos de alúmina 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. El porcentaje de sólido cargado durante la dispersión depende de la densidad del polvo, del tamaño de partícula y la efectividad del dispersante, y debe ser optimizado ya que un exceso de disolvente afectaría a la viscosidad final.

Posteriormente, se añaden los plastificantes y aglomerantes (en polvo o diluidos). La mezcla se agita hasta que los aglomerantes quedan completamente disueltos y la suspensión gana viscosidad con el tiempo. En esta fase se ajusta la “spinnability”, el 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. Una solución es “spinnable” cuando $\mu_{\text{susp}} \geq 10$ Poise y, en ese caso, las fibras pueden ser mecanizadas a través de un orificio [70].

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).

A modo de síntesis, las consideraciones generales a tener en cuenta a la hora de preparar la suspensión para “spinning” son:

- 1) La cantidad de dispersante debe mantenerse constante para asegurar la estabilidad de la suspensión.
- 2) La cantidad de disolvente debe ser fijada al mínimo para mantener la suspensión homogénea.
- 3) La tasa “componentes orgánicos / polvos cerámicos” debe ser lo menor posible y la tasa “plastificante / aglomerante” debe ser ajustada para hacer al precursor de membrana flexible, resistente y fácil de liberar.

b) “Spinning” o hilado mecánico de la suspensión:

El proceso de spinning para formar las fibras huecas cerámicas se lleva a cabo, por extrusión, en una máquina de hilado de fibras. La extrusión se realiza con aire como coagulante exterior y agua como coagulante interior (10-30 mL/min).

c) Proceso de sinterización o densificación:

Para sinterizar los precursores de membrana de fibra hueca, es necesario realizar un proceso en tres etapas: *presinterización, termólisis y sinterización final*.

- 1) *Presinterización:* Vaporización del agua de formación debido al calentamiento progresivo de las fibras (5°C/min). Este calentamiento inicial debe eliminar cualquier líquido remanente y secar los precursores de membrana y cualquier humedad adquirida higroscópicamente durante el transporte y tratamiento de puesta a punto (>200°C). Además, gracias al calentamiento progresivo se disminuye el riesgo de fractura debido al estrés térmico (expansión térmica de las fases).
- 2) *Termólisis:* En esta etapa se queman los componentes orgánicos tales como aglomerantes o dispersantes. Una incompleta eliminación de aglomerantes puede introducir defectos en la futura membrana que empeoren su comportamiento. Con la

adecuada elección de los aglomerantes y el debido tratamiento térmico, los precursores de membrana deben soportar la termólisis sin deformarse, distorsionarse, agrietarse o expandir sus poros.

3) *Sinterizado final:* Se mantiene la temperatura en 1450°C durante 4h, tiempo durante el cuál, 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 el Pd.

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

La deposición del Pd y el proceso de activación han sido llevados a cabo, igualmente, por el grupo de investigación del Dr. K. Li siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [71]. En primer lugar, se ha limpiado y activado el soporte de fibra hueca de alúmina mediante un proceso convencional Pd-Sn, consistente 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 a depositar. Entre cada inmersión se ha realizado una limpieza del soporte con una disolución 0,1M de agua desionizada y HCl. El proceso de activación se ha repetido 6 veces, tras lo cuál la superficie del substrato ha adquirido un color marrón. Posteriormente se ha realizado la deposición de la capa de Pd directamente sobre el soporte de fibra hueca, mediante una técnica de “electroless plating” usando un baño de Pd (Tabla B.3). La elección del método de deposición de Pd 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

Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O	Na ₂ EDTA·2H ₂ O	NH ₄ OH (28%)	N ₂ H ₄ (1 M)	pH	T ^a
4 g/L	40,1 g/L	198 mL/L	5,6 mL/L	10-11	60°C

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 [59]. El complejo amónico de paladio, Pd(NH₃)₄Cl₂, se utiliza para depositar capas finas en presencia de un agente reductor (hidracina, N₂H₄). Entre

las ventajas que ofrece esta técnica destaca la uniformidad de los depósitos metálicos en superficies de cualquier geometría.

B.3) Caracterización de la membrana de fibra hueca de Pd:

La propiedad fundamental de cualquier membrana es la magnitud y calidad de su *flujo de permeación*, es decir, la cantidad de gas que puede pasar a su través y la selectividad con que lo hace respecto a otros gases. El estudio de permeación de H₂ a través de la membrana de fibra hueca de Pd ha sido realizado por el grupo de investigación del Dr. K. Li. Según los resultados experimentales, las membranas utilizadas son selectivas a hidrógeno y su permeación es proporcional a la diferencia de la raíz cuadrada de la presión parcial de gas a ambos lados de la membrana. Los resultados cuantitativos se presentan en la Figura B.1.

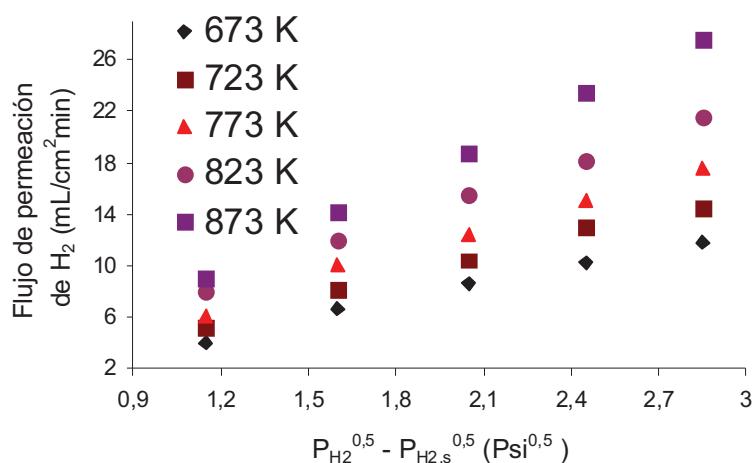


Figura B.1 Permeación de las membranas de fibra hueca de paladio.

B.4) Modelado de la carcasa protectora:

Con el objetivo de evitar el contacto directo de la membrana de fibra hueca con el catalizador, se ha diseñado una carcasa protectora a partir de un soporte tubular cerámico comercial de α -alúmina porosa (Inocermic) de 0,65cm de diámetro interno ($\varnothing_{ext} = 1\text{cm}$) y 1,9 μm de tamaño de poro.

En primer lugar, se ha llevado a cabo la limpieza del soporte introduciéndolo en una cubeta con agua destilada a ebullición. Posteriormente, se ha sometido a un baño de ultrasonidos (RAYPA®, UCI-200) a 70°C durante una hora y después se ha secado en estufa a 100°C durante 4 horas. A continuación, se ha procedido a esmalatar la parte del soporte que no va a quedar introducida en la zona de reacción del lecho, a fin de impermeabilizarla, dejando unos 6cm sin esmalzar junto a uno de los extremos de la carcasa (Figura B.2). Se utiliza un esmalte comercial (Ducan GL612) diluido con agua destilada. Tras aplicar dos capas, se deja secar al aire durante 2 horas y se calcina en mufla a 800°C durante media hora (rampa de calentamiento: 1°C/min). Una vez enfriado, se comprueba la impermeabilización haciendo pasar un flujo de gas a través de sus poros utilizando una sobrepresión de 100 kPa. El soporte se sumerge en agua

destilada para observar si se ha impermeabilizado la zona esmaltada y si el flujo de gas a través de los poros es homogéneo. Finalmente, se sella el extremo del soporte más próximo a la zona porosa con una mezcla esmalte-polvo de α -alúmina, para evitar la entrada de catalizador al interior de la carcasa.

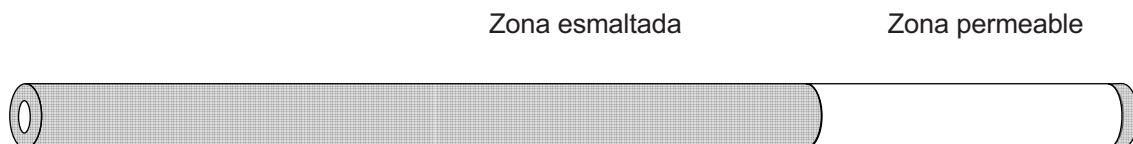


Figura B.2 Esquema del sistema: membrana de fibra hueca-carcasa protectora.

B.5) Sellado membrana-carcasa, integración en el reactor multifuncional:

El punto crítico en el desarrollo del proyecto ha consistido en la integración de la membrana de fibra hueca con el reactor de lecho fluidizado de dos zonas. La unión entre el reactor de cuarzo y la carcasa protectora de membrana se ha realizado mediante un sistema de tubos de silicona de distintos diámetros enlazados, creando un sellado estanco. Sin embargo, la unión entre la carcasa y la membrana ha generado bastantes problemas. En la Tabla B.4, se detallan las incidencias acaecidas y la solución final adoptada.

Tabla B. 4 Parte de incidencias en la realización del sellado membrana-carcasa

Sistema de sellado	Incidencias
Tapón a base de teflón enrollado	Con pequeños caudales y pequeñas sobrepresiones en la línea de reacción, se aprecian fugas por la superficie de sellado.
Tapón a base de resina de sellado	La resina utilizada no se adhiere bien al esmalte cerámico. Se agrieta al secarse al aire y causa notables fugas.
Lacre térmico ($<200^{\circ}\text{C}$)	El sellado aguanta en condiciones atmosféricas (c.a.). A temperatura de reacción (T_r) y trabajando a vacío (P_{vac}), el lacre funde en contacto con los gases de reacción.
Esmalte cerámico no poroso de alta temperatura (700°C)	Funciona en c.a. A T_r salida masiva de gas por el orificio de la membrana. La membrana se ha agrietado por estrés térmico, inducido al calentar con soplete ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$) la zona de esmaltado.

Esmalte cerámico + fundente	Se rebaja la $T_{fus,esmalte}$ y se aplican llamas menos vivas (800°C) para el esmaltado. El enfriamiento progresivo se realiza en horno. Funciona muy bien en c.a. y a T_r sin vacío. Generando ΔP (P_{vac}), de nuevo se forman grietas en la pared de la membrana que fugan apreciablemente.
<i>Solución en frío: teflón</i> enrollado + resina epoxi de sellado (Araldit®)	El teflón enrollado (no impermeable al paso transversal de gases) reforzado con Araldit, produce un sellado que funciona en c.a., no fuga a T_r y aguanta P_{vac} en la membrana. La solución se da por buena.

ANEXO C

CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

C.1) Calibrado del Cromatógrafo μ-GC R-3000:

El calibrado del cromatógrafo μ-GC R-3000 se ha llevado a cabo mediante el software de análisis cromatográfico “Soprane” a partir de una mezcla patrón que contiene los gases implicados en la reacción de deshidrogenación de propano en una composición próxima a la de los gases de salida. La composición porcentual de la mezcla patrón es la siguiente:

30% C ₃ H ₈	2% C ₂ H ₄	2% CH ₄	2% CO
10% C ₃ H ₆	10% H ₂	2% CO ₂	42% Ar

Tras acondicionar las columnas del cromatógrafo (tamiz molecular, PlotQ, alúmina), ajustando temperatura, presión, tiempo de inyección y tiempo de tratamiento de muestra para lograr una óptima resolución de los picos en los respectivos cromatogramas (Tabla C.1), se han realizado sucesivos pinchazos de muestra de la mezcla patrón a fin de calibrar las áreas de pico de respuesta para cada uno de los componentes.

Tabla C. 1 Parámetros de columna para el método de análisis de muestra en μGC-R3000

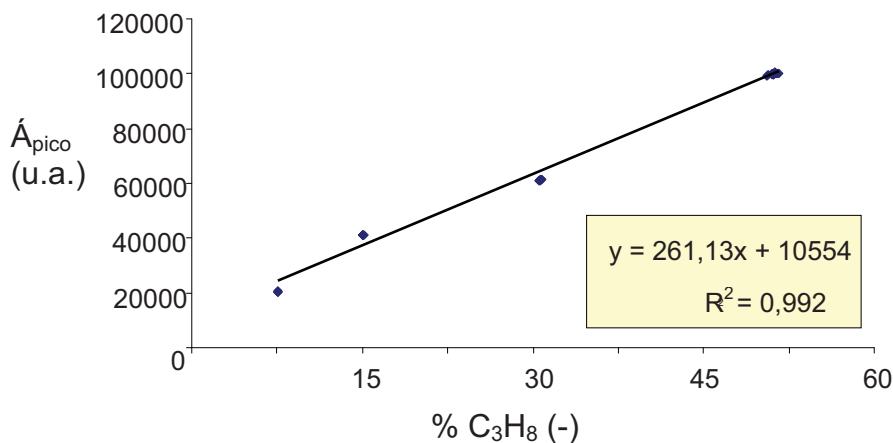
	Módulo A	Módulo B	Módulo C
T _{inyección} (°C)	90	65	75
T _{columna} (°C)	100	70	80
t _{inyección} (ms)	5	175	0
t _{análisis} (s)	120	120	120
P _{columna} (psi)	40	20	32
Sensibilidad	Alta	Alta	Estándar

El primer paso ha consistido en identificar los picos resultantes a partir de los tiempos de retención orientativos mostrados en el manual del cromatógrafo. De este modo, se ha encontrado que: hidrógeno, metano y monóxido de carbono producen picos de señal resueltos en la columna A (tamiz molecular); dióxido de carbono, etano y etileno en la columna B (PlotQ) y propano y propileno en la C (alúmina). Con los sucesivos pinchazos, los valores de área de pico convergen; de modo que puede establecerse una relación directa entre el porcentaje de un componente en la mezcla y su área de pico correspondiente. Los resultados de la calibración se muestran en la Tabla C.2.

Tabla C. 2 Calibración del Cromatógrafo microGC-R3000 para los gases de reacción.

	% Patrón	Área pico (u.a.)	t _{retención} (s)	Columna
C₃H₈	30	63200 ± 1600	23,9	C
C₃H₆	10	20700 ± 500	27,7	C
H₂	10	82770 ± 1800	42,1	A
C₂H₆	2	90800 ± 1600	53,7	B
C₂H₄	2	90800 ± 2100	50,8	B
CH₄	2	3250 ± 80	76,1	A
CO	2	1200 ± 25	78,0	A
CO₂	2	93000 ± 1200	45,5	B

De este modo, se han determinado todas las áreas de pico con un error relativo inferior al 3%, lo que da una medida de la precisión con la que trabaja el cromatógrafo microGC-R3000. A continuación, se han pinchado mezclas patrón diluidas en inerte (argon) para determinar una relación “área de pico_i vs. porcentaje de gas_i” en un amplio rango de composiciones, relación no necesariamente lineal para porcentajes muy alejados entre sí. No obstante, se ha constatado que para composiciones que difieren hasta, al menos, un 20% de la del gas patrón, la relación área vs. % gas es lineal. En el siguiente gráfico se detalla dicha relación para distintas composiciones de una corriente C₃H₈/Ar (Figura C.1). Para cada composición experimentada se han tomado diez pinchazos.

**Figura C. 1** Calibrado de la señal de propano en el cromatógrafo en función del porcentaje alimentado.

Como se aprecia en la Figura C.1, la linealidad entre el área de pico y el % C₃H₈ se conserva en un amplio rango de porcentajes alrededor del porcentaje del gas patrón (30%). Esta condición es aplicable al resto de gases de reacción.

Por diversas causas, el cromatógrafo puede descalibrarse con el paso del tiempo. Por este motivo, es adecuado re-calibrar el equipo periódicamente pinchando mezcla de la botella patrón. Esta re-calibración será siempre necesaria en el caso en el que, según el programa de adquisición de datos, se modifiquen las condiciones de columna (presión, temperatura), pues los tiempos de retención se verán alterados (no así el orden de elución).

C.2) Calibrado de controladores de flujo:

Los controladores digitales presentan una alta precisión en la medida de flujos de gases puros. Basta seleccionar en el *display* el gas puro a controlar y fijar el flujo másico (STP) dentro del rango del medidor. A modo de comprobación, se han medido con el burbujímetro distintos caudales de cada uno de los medidores digitales, corrigiéndolos a condiciones estándar (25°C, 1atm). No ha habido discrepancias entre los valores obtenidos.

Para el medidor analógico (el que controla el flujo de Ar por la entrada lateral del RLFDZ) se ha realizado una recta de calibrado, corrigiendo los caudales medidos por el burbujímetro a condiciones estándar. Los resultados se muestran en la Figura C.2.

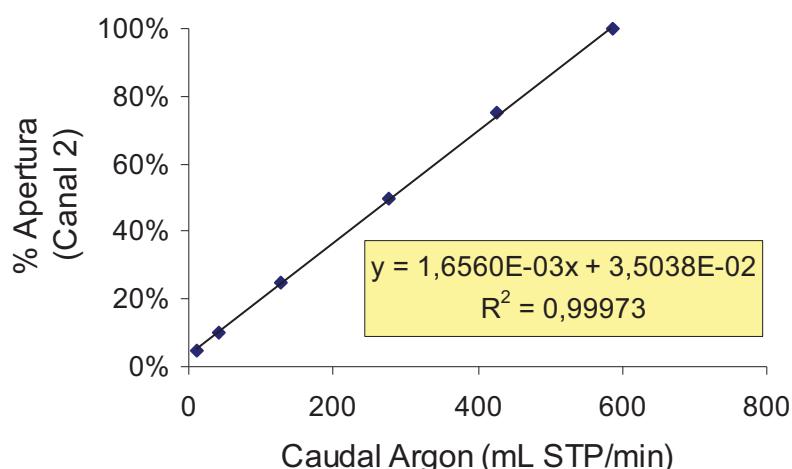


Figura C. 2 Calibración de medidor analógico: Canal2 (Flujo He: 0-600 mL/min) para Argón. Porcentaje de apertura del medidor vs. caudal de argón alimentado en condiciones estándar.

La recta de calibrado tiene un coeficiente de regresión lineal muy alto ($R^2 = 0,99973$). Por lo tanto, el caudal de argón se regula mediante la Ecuación C.1 o, análogamente, mediante la Ecuación C.2.

$$\% \text{Apertura} = 0,00166 \cdot Q_{\text{Ar}} (\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}) + 0,0035 \quad \text{Ec. C.1}$$

$$Q_{\text{Ar}} (\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}) = 602,4 \cdot \% \text{Apertura} - 21,08 \quad \text{Ec. C.2}$$

ANEXO D

EQUIPOS EN LA INSTALACIÓN

La instalación experimental se puede clasificar según tres secciones: sección de alimentación, sección de reacción y sección de análisis, como se muestra en la Figura D.1.

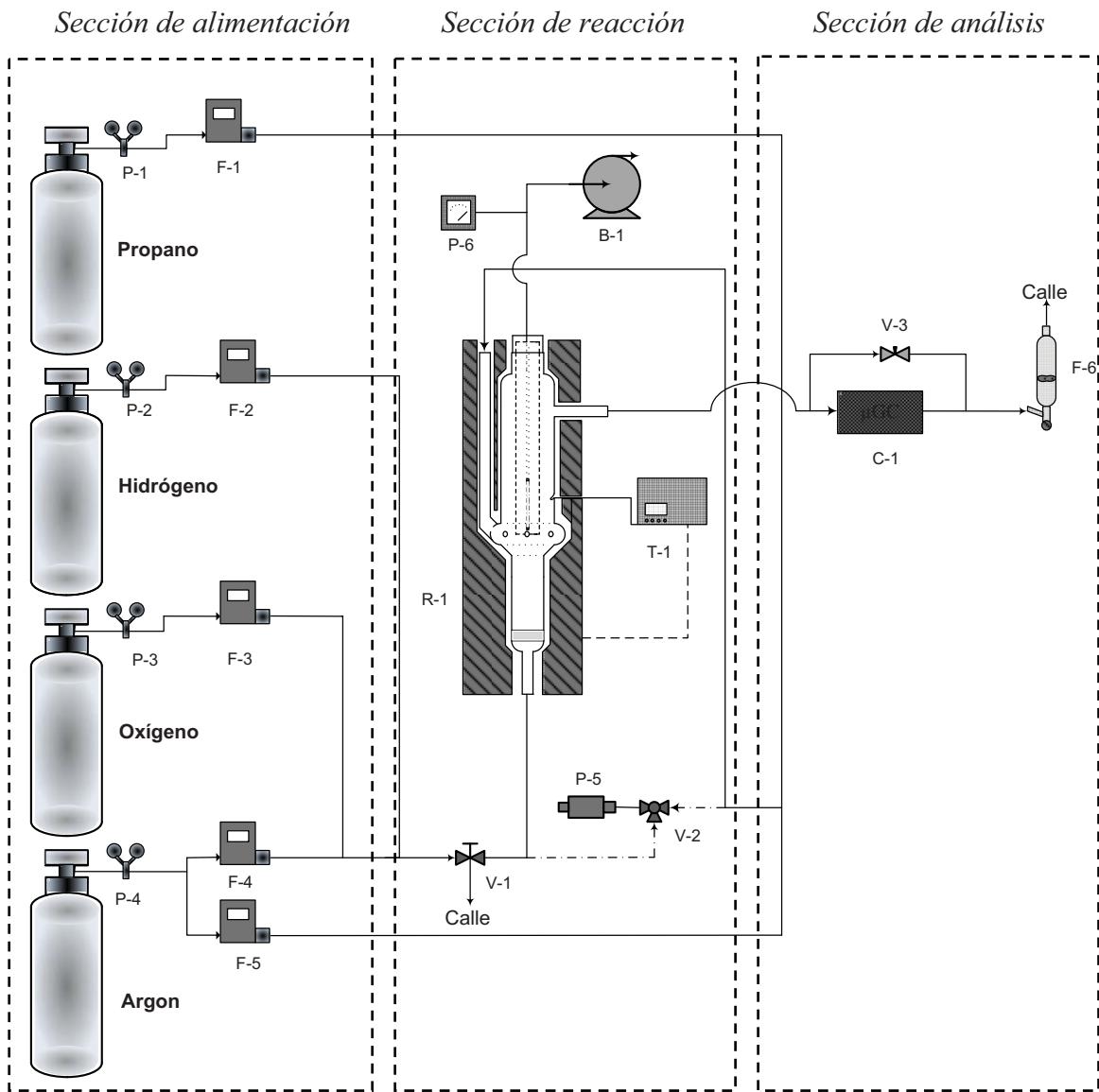


Figura D. 1 Esquema del sistema experimental con división de secciones.

En la *Sección de alimentación* se aprecian, consecutivamente, las botellas de almacenamiento de gases a presión (C_3H_8 , O_2 , H_2 , Ar). La pureza y el fabricante de cada uno de los gases se detalla en el “*Anexo E: Relación de reactivos utilizados*”. Para regular la presión de los gases de salida de las botellas se utilizan manorreductores (P1-P4) con medidas de alta (presión en el interior de la botella) y de baja (presión en la línea de salida), suministrados por los fabricantes de cada uno de los gases. A continuación, se sitúan los medidores / controladores de flujo másico digitales (F1-F4) y analógico (F5). Las características de cada uno de ellos se señalan en la Tabla D.1. En la Figura D.2 se muestran imágenes de los controladores.

Tabla D. 1 Características de los controladores de flujo másico

Controlador de flujo	Modelo	Fabricante
F-1	1 SLPM C_3H_8	Alicat Scientific (MFC)
F-2	100 SCCM N_2	Alicat Scientific (MFC)
F-3	50 SCCM He	Alicat Scientific (MFC)
F-4	500 SCCM N_2	Alicat Scientific (MFC)
F-5	0154	Brooks Instruments B.V.



Figura D. 2 Detalle de los controladores de flujo másico. De izquierda a derecha: controlador digital de flujo másico (Brooks Instruments), medidor analógico (Brooks Instruments) y medidor-controlador digital de flujo másico (Alicat Scientific).

En la *Sección de reacción* se distinguen: una válvula de veneno (V1) para derivar a calle los gases reactantes en caso de sobrepresión en la línea de reacción, una válvula de tres vías (V2) a la que se conecta un transductor de membrana (P5) para medir la presión de los gases en la conducción de entrada al reactor, un reactor multifuncional (R1) dentro de un horno eléctrico de bisagra ($\phi_{int} = 6$ cm, $L = 40$ cm) con cubierta de acero inoxidable y resistencias eléctricas internas rodeadas de material cerámico, un termopar tipo K para control de temperatura en horno mediante un controlador PID, una bomba de vacío (B1) para generar una fuerza impulsora en la membrana y un medidor de vacío (P6) (Figura D.3). Las características de cada uno de los equipos utilizados en la sección de reacción se detallan en la Tabla D.2.

Tabla D. 2 Equipos y dispositivos en la zona de reacción

	Modelo	Fabricante
V-1	4812	Legris
R-1	-	-
P-5	P445	Digitron
T-1	3116	Eurotherm
P-6	DVR 2	Vacuubrand
B-1	2F3	Telstar

**Figura D.3** De izquierda a derecha: bomba de vacío (Telstar), vacuómetro digital (Vacuubrand), controlador de temperatura (Eurotherm) y transductor de presión (Digitron).

La *Sección de análisis* la conforman el cromatógrafo de gases microGC-R3000 (C1) con su correspondiente software “Soprane” (SRA Instruments), una válvula de aguja de venteo (V3) y un burbujímetro para la medición de caudales (F6). El cromatógrafo de gases consta de tres canales, cada uno de ellos formado por sendos módulos que incluyen tres columnas (MS5A 10mBF, PPQ 8m Var, Al₂O₃ 10mBF) con detectores de conductividad térmica (TCD). Además, cuenta con una bomba de vacío para la toma de muestras en continuo (Figura D.4).

**Figura D. 4** Cromatógrafo de gases μGC-R3000 (SRA Instruments)

ANEXO E

RELACIÓN DE REACTIVOS UTILIZADOS

A continuación, se presenta un listado de reactivos sólidos y líquidos utilizados en la síntesis y caracterización del catalizador ($\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$), así como la relación de reactivos gaseosos usados en reacción:

Tabla E. 1 Síntesis del soporte: aluminato de magnesio (MgAl_2O_4)

Compuesto	Fabricante	Pureza	Composición	Estado
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99 %	-	Sólido
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98 %	-	Sólido
NH ₄ OH	Sigma-Aldrich	5.0 N	-	Líquido

Tabla E. 2 Impregnación de centros activos: Platino y Estaño (Pt, Sn)

Compuesto	Fabricante	Pureza	Composición	Estado
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98 %	-	Sólido
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Sol. Ac. al 8 %	-	Líquido
HCl	Sigma-Aldrich	1.0 N	-	Líquido

Tabla E. 3 Gases de Calibrado y Reacción

Compuesto	Fabricante	Pureza (%)	Composición (%)	Estado
Argón	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	Linde S.A.	99.999	H ₂ (10) CO (2) CO ₂ (2) C ₃ H ₈ (30) C ₃ H ₆ (10) C ₂ H ₄ (2) CH ₄ (2) Ar (42)	Gas

ANEXO F

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

En este apartado se va a describir detalladamente, de manera cualitativa y cuantitativa, la síntesis del catalizador usado en la reacción de deshidrogenación de propano. Por un lado, se realizará una completa revisión de los cálculos llevados a cabo y, por otro, se detallará el modo de operación para todos los procesos implicados en la síntesis.

F.1) Síntesis del soporte:

La síntesis de Pt-Sn/MgAl₂O₄ ha sido realizada según el procedimiento descrito en la literatura [24]. Para preparar el soporte (MgAl₂O₄), han sido utilizados sendos nitratos hidratados de aluminio y magnesio (Tabla F.1)

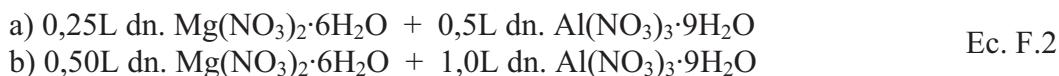
Tabla F. 1 Propiedades de los reactivos utilizados en la síntesis del soporte

	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	98%	256,3 g/mol

Con el objetivo de preparar mezclas estequiométricas de reacción [Al/Mg=0,5/0,25(mol/mol)] (Ecuación F.1), se han determinado las cantidades de sólido y los volúmenes de mezcla a adicionar en función del volumen de reactor utilizado.



Se dispone de vasos de precipitados de uno (a) y dos (b) litros de capacidad. Los volúmenes de dilución y las cantidades de reactivos a pesar se detallan en la Ecuación F.2.



$$\begin{aligned} \text{a)} m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} &= 0,25 \text{ (L)} \cdot 0,5 \text{ (mol/L)} \cdot 256,3 \text{ (g/mol)} / 98\% = 32,36 \text{ g} \\ m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} &= 0,50 \text{ (L)} \cdot 0,5 \text{ (mol/L)} \cdot 375,0 \text{ (g/mol)} / 99\% = 94,70 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} &= 0,50 \cdot 0,5 \cdot 256,3 / 0,98 = 64,72 \text{ g} \\ m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} &= 1,00 \cdot 0,5 \cdot 375,0 / 0,99 = 189,40 \text{ g} \end{aligned}$$

A temperatura (50°C) y con agitación, se ha realizado en campana la adición controlada de NH₄OH (5,0N) hasta alcanzar un pH estable en torno a 9,5 al cuál precipita un gel blanco. El agitador utilizado es una paleta giratoria, ya que los agitadores magnéticos no realizan una buena mezcla debido a la elevada viscosidad del gel formado. Tras una hora con las condiciones estabilizadas, el reactor se ha retirado de la placa calefactora y se ha dejado envejecer el gel durante toda la noche. A la mañana siguiente, se ha filtrado en una máquina centrífuga (10000 rev/min, 10min) y se ha lavado con 4-5 volúmenes de agua destilada hasta neutralizar el pH básico del gel en disolución. Posteriormente, se ha introducido a una estufa a 120°C y se ha dejado secar durante 8 horas. A continuación, se ha extraído el gel seco de la estufa y se ha calcinado a 800°C en mufla con doble rampa de temperatura (Figura F.1). El primer escalón (350°C), se mantiene durante dos horas para eliminar completamente el agua de formación.

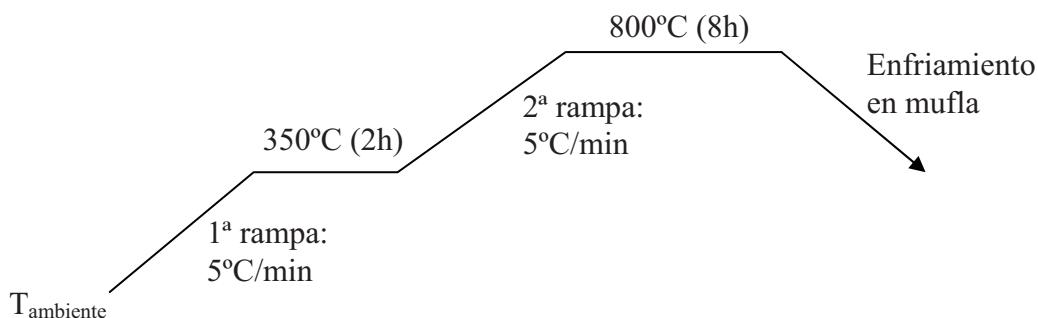


Figura F. 1 Doble rampa de temperatura en mufla para calcinado del soporte MgAl₂O₄.

Finalmente, se ha molido y tamizado el sólido resultante extrayendo la fracción entre 250 y 160 micrómetros. Con el objetivo de ganar más cantidad de catalizador, se ha empastillado la fracción de finos (< 160 µm) con una prensa, aunque los rendimientos de recuperación de granos gruesos han sido bajos. Con esta operación termina la síntesis del soporte (MgAl₂O₄). En total, se han realizado ocho “batch” de preparación de soporte. Los rendimientos en cada uno de los batch, en función del peso de soporte obtenido tras la calcinación del gel resultante se muestran en la Tabla F.2.

Tabla F. 2 Rendimiento de la síntesis de aluminato de magnesio.

	Peso de MgAl ₂ O ₄ calcinado (g)	Rendimiento de la preparación (%)
1	6,61	37,16
2	30,97	87,05
3	14,81	83,26
4	29,49	82,89
5	33,14	93,15
6	33,00	92,76
7	31,16	87,59
8	33,54	94,28
Total	212,72	

A los 212,72 g de MgAl₂O₄ preparados, hay que restarle la fracción de finos una vez tamizado el sólido y la cantidad utilizada para las muestras de caracterización, pero

también la pérdida de sólido en el transporte, cambio de recipiente, y otras circunstancias operativas. La cantidad de MgAl₂O₄ (250 µm > dp > 160 µm) final, previa a la impregnación secuencial de las sustancias activas (Pt, Sn), es:

$$\text{Masa de soporte} = 83,39 \text{ g (MgAl}_2\text{O}_4)$$

Es decir, únicamente se recupera el 40% del sólido tamizado; el resto pasa a fracción de finos.

F.2) Síntesis del catalizador:

Una vez sintetizado el soporte, se ha caracterizado mediante los análisis XRD y BET y, a continuación, se ha procedido a realizar la impregnación secuencial de platino (0,3% en peso) y estaño (0,3% en peso) a humedad incipiente. La “impregnación a humedad incipiente” consiste en la impregnación de la disolución de un metal en un soporte poroso catalítico de modo que dicha disolución impregne únicamente el volumen de poros interno de las partículas sólidas. Esta operación se puede llevar a cabo por dos métodos, uno teórico y el otro experimental:

· *Opción 1 (Método teórico):* Es necesario conocer el volumen de poros (obtenido del análisis BET), el peso de catalizador a impregnar y establecer un factor corrector que considere la dificultad de acceso de la disolución a los poros más pequeños. A partir de estos datos se calcula el volumen teórico a humedad incipiente ($V_{\text{humedad incipiente}}$).

· *Opción 2 (Método experimental):* Se toma un gramo del sólido a impregnar y se vierte, gota a gota, sobre él la disolución del metal correspondiente (Pt, Sn). En el momento en el que el sólido no sea capaz de absorber más volumen de disolución, la primera gota que rebose marcará el “volumen a humedad incipiente por gramo de sólido” [mL/g]. Para hallar $V_{\text{humedad incipiente}}$ [mL], bastará con multiplicar el volumen determinado por los gramos de sólido a impregnar (Ecuación F.3).

$$V_{\text{humedad incipiente}} [\text{mL}] \approx \text{Factor corrector (k)} \cdot V_{\text{poros}} [\text{mL}] = k \cdot W_{\text{cat}} [\text{g}] \cdot V_g [\text{mL/g}] = 1,5 \cdot 83,39 [\text{g}] \cdot 0,49 [\text{mL/g}] = 61,3 [\text{mL}] \sim 60 [\text{mL}]$$

Ec. F.3

Sin embargo, al verter 60 mL de disolución, el sólido no queda completamente saturado, por lo que ha sido necesario verter más volumen de disolvente para alcanzar el estado de “humedad incipiente”.

La impregnación se ha realizado de manera secuencial, esto es, en primer lugar se impregna el estaño y, posteriormente, se realiza la misma operación con el platino (Ecuación F.4).

$$\begin{aligned} \cdot 0,3\% \text{ Sn (wt.) } \{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O en HCl (1,0M)}\} &\rightarrow m_{\text{Sn}} / (m_{\text{Sn}} + m_{\text{Pt}} + m_{\text{Soporte}}) = 0,003 \\ \cdot 0,3\% \text{ Pt (wt.) } \{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O (8%wt.) ac.}\} &\rightarrow m_{\text{Pt}} / (m_{\text{Sn}} + m_{\text{Pt}} + m_{\text{Soporte}}) = 0,003 \end{aligned}$$

Ec. F.4

De la Ecuación F.4, $m_{\text{Pt}} = m_{\text{Sn}} \Rightarrow m_{\text{Sn}} / (2 \cdot m_{\text{Sn}} + 83,4 \text{ [g]}) = 0,003$ y, despejando la masa de estaño: $m_{\text{Pt}} = m_{\text{Sn}} = 0,25 \text{ g}$.

A continuación, se determina la cantidad de reactivos a pesar para realizar la impregnación. Primero se calculan los moles de Pt y Sn correspondientes al peso de 0,25g (Ecuación F.5) y, posteriormente, en función de la masa molecular de los compuestos a impregnar (Ecuación F.6), se determina la masa de cloruro de estaño y ácido cloroplatínico a pesar (Ecuación F.7).

$$\begin{aligned} \cdot n_{\text{Sn}} [\text{mol}] &= m_{\text{Sn}} [\text{g}] / M_{\text{Sn}} [\text{g/mol}] = 0,25 / 118,71 = 2,11 \text{ (mmol Sn)} \\ \cdot n_{\text{Pt}} [\text{mol}] &= m_{\text{Pt}} [\text{g}] / M_{\text{Pt}} [\text{g/mol}] = 0,25 / 195,08 = 1,28 \text{ (mmol Pt)} \end{aligned} \quad \text{Ec. F.5}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= 118,71 + 35,5 \cdot 2 + 2 \cdot 18 = 225,71 \text{ (g/mol)} \\ M_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} &= 2 \cdot 1 + 195,08 + 6 \cdot 35,5 + 6 \cdot 18 = 518,08 \text{ (g/mol)} \end{aligned} \quad \text{Ec. F.6}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow m_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= 2,11 \text{ (mmol Sn)} \cdot 225,71 \text{ (g/mol)} = 0,48 \text{ (g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O)} \\ \rightarrow m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} &= 1,28 \text{ (mmol Pt)} \cdot 518,08 \text{ (g/mol)} / 8\% = 8,29 \text{ (g H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O)} \end{aligned} \quad \text{Ec. F.7}$$

Las cantidades pesadas, tanto de cloruro de estaño como de ácido cloroplatínico, se disuelven, respectivamente, en ácido clorhídrico (1,0 M) y agua destilada hasta los 60 mL de disolución calculados previamente. Con ambos disolventes se adiciona el volumen necesario hasta llegar a la “humedad incipiente”. La impregnación de estaño se realiza agitando la disolución, a humedad incipiente, durante seis horas a temperatura ambiente. A continuación, se vierte el soporte impregnado en placas *Petri*, exponiendo la mayor superficie posible de secado (creando capas finas de sólido), y se seca en estufa con rampa de temperatura (3°C/min) a 120°C, manteniéndola durante toda la noche. Posteriormente, se realiza la misma operación con la disolución de platino y, finalmente, se calcina el Pt-Sn/MgAl₂O₄ en mufla a 650°C (3°C/min) durante 3 horas. A continuación, se vuelve a tamizar el sólido entre luces de malla de 250-160 µm, obteniéndose el peso de catalizador final. El esquema del proceso completo se detalla en la Figura F.2.

Masa de catalizador final: 58,72 g Pt-Sn/MgAl₂O₄ (250 µm > dp > 160 µm)

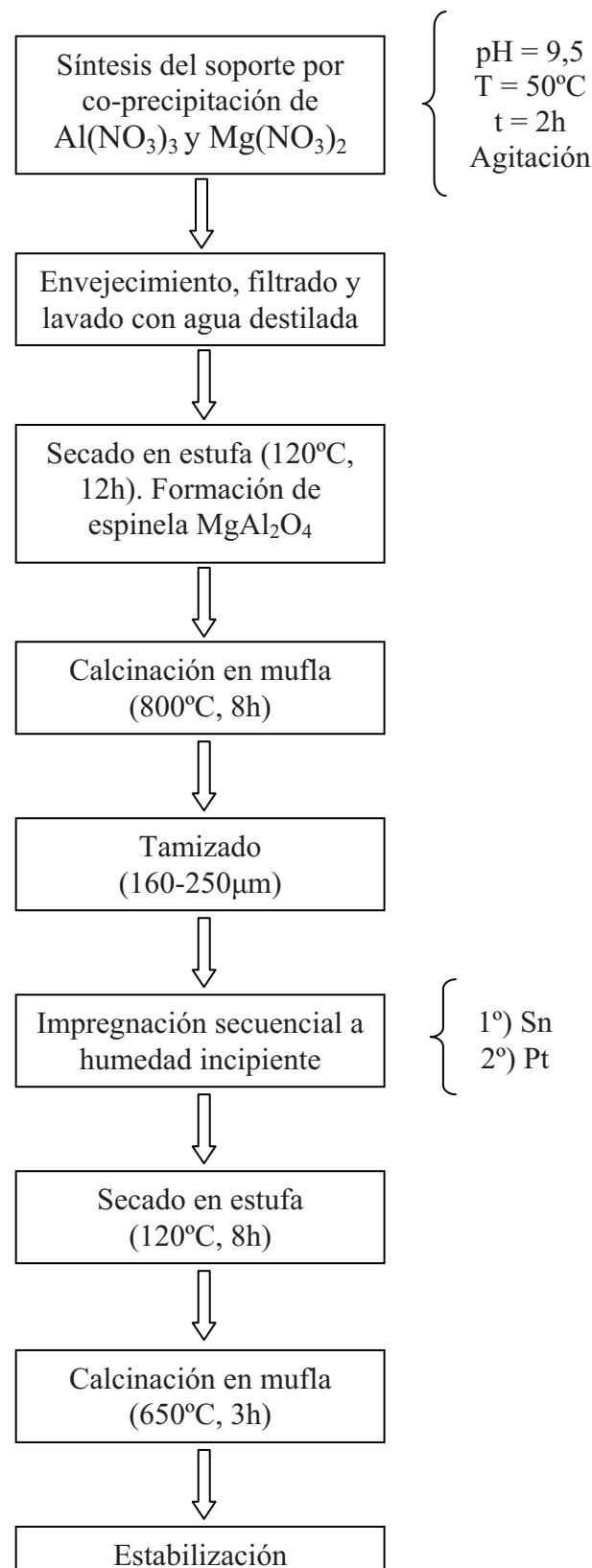


Figura F. 3 Diagrama de flujo de la preparación del catalizador $\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4$

F.3) Estabilización del catalizador:

La estabilización consiste en someter al catalizador a varios ciclos de reducción, reacción y regeneración de modo que se consiga un catalizador envejecido con propiedades catalíticas estabilizadas. Dicha estabilización tiene lugar en un reactor de lecho fluidizado convencional, en el que las corrientes de gas especificadas en la Tabla F.3 atraviesan consecutivamente el lecho de catalizador.

Tabla F. 3 Características de un ciclo de estabilización del catalizador

	Dilución en argon	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Caudal (mL _{STP} /min)	Vel. reducida (cm ³ _{STP} /cm ² s)
Reducción (H₂)	1/3	560	2	400	1,5
Reacción (C₃H₈)	1/1	550	1,25	280	1,1
Regeneración (O₂)	1/20	550	1,5	315	1,2

Se han estabilizado, a lo largo de seis ciclos de reducción-reacción-regeneración, tres *batch* del catalizador sintetizado. En todos los casos, se ha analizado la conversión de propano y selectividad a propileno a partir de la composición del flujo de gases de salida del reactor durante la fase de reacción. El catalizador está estabilizado cuando la evolución temporal de la conversión de propano y la selectividad a propileno coincide en dos ciclos consecutivos realizados en idénticas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos se muestran en las Figura F.4-F.6.

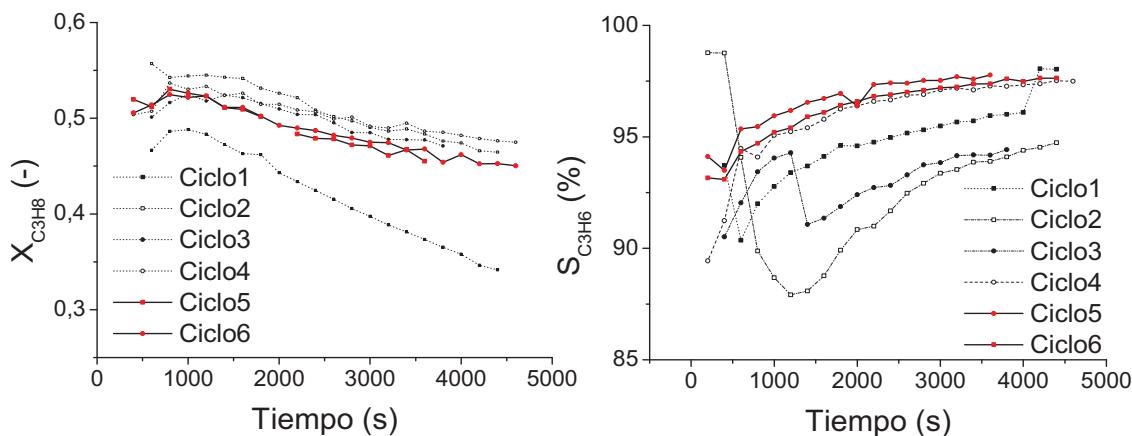


Figura F. 4 Primer *batch* de catalizador. Conversión de C₃H₈ y selectividad a C₃H₆ en 6 ciclos de estabilización. Pt-Sn /MgAl₂O₄ (d_p: 160-250μm); W_{cat} = 27,8g, u_r=1.85, W_{cat}/F_{C3H8,0}=140 s·kg/mol

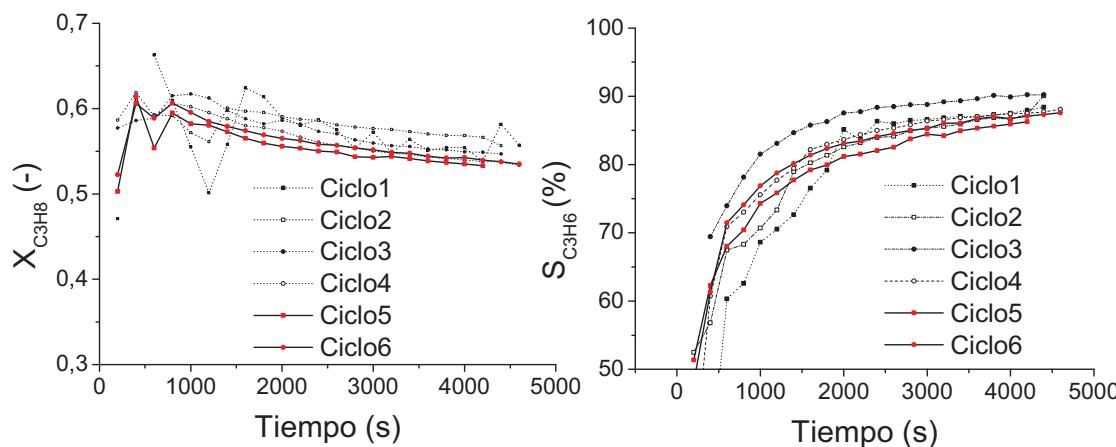


Figura F. 5 Segundo *batch* de catalizador. Conversión de C_3H_8 y selectividad a C_3H_6 en 6 ciclos de estabilización. $Pt-Sn / MgAl_2O_4$ (d_p : 160-250 μm); $W_{cat} = 31,4g$, $u_r=1.85$, $W_{cat}/F_{C_3H_8,o}=140\text{ s}\cdot kg/mol$

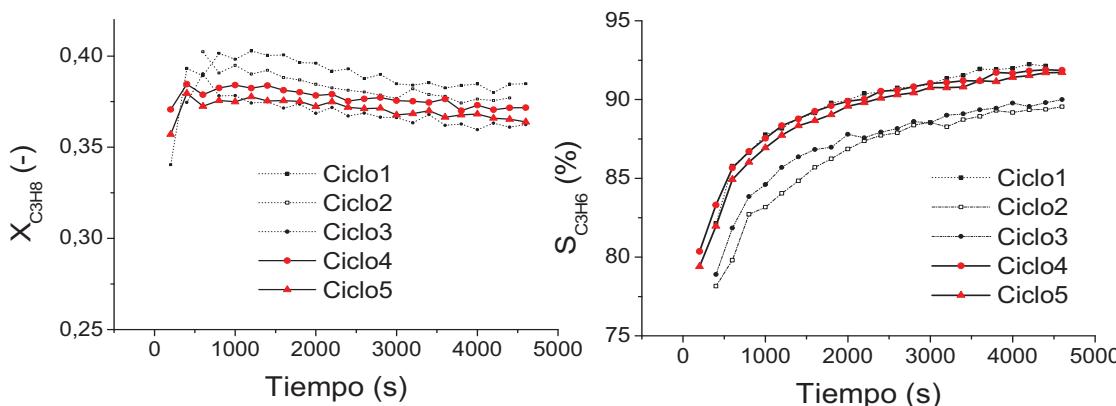


Figura F. 6 Tercer *batch* de catalizador. Conversión de C_3H_8 y selectividad a C_3H_6 en 5 ciclos de estabilización. $Pt-Sn / MgAl_2O_4$ (d_p : 100-160 μm); $W_{cat} = 17,6g$, $u_r=1.85$, $W_{cat}/F_{C_3H_8,o}=140\text{ s}\cdot kg/mol$

F.4) Propiedades catalíticas:

Los procesos de deshidrogenación de alkanos utilizan básicamente dos tipos de catalizadores, los basados en platino y los basados en cromo. En este caso, el catalizador sintetizado es $Pt-Sn/MgAl_2O_4$, una espinela de aluminato de magnesio sobre la que se han impregnado platino y estaño como componentes activos. Las propiedades de este catalizador le permiten optimizar el rendimiento a propileno en la reacción de deshidrogenación de propano debido a las contribuciones positivas de cada uno de los componentes del catalizador.

Por un lado, el soporte está constituido por aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), material cerámico y refractario cuyas propiedades (elevado punto de fusión, baja expansión térmica, elevada resistencia química y mecánica) unidas a su baja acidez, carácter hidrófobo, elevada superficie específica, alta resistencia térmica y buena interacción con la fase metálica resultan idóneas para catalizar las deshidrogenaciones de alkanos [15]. La inclusión de un metal alcalinotérreo (Mg) confiere a la espinela de $MgAl_2O_4$ un carácter neutro, lo que inhibe reacciones laterales indeseables como el

craqueo, la polimerización o la isomerización, favorecidas con soportes ácidos como la alúmina e inhibe, a su vez, la formación de coque sobre la superficie del catalizador [72]. El aluminato de magnesio mantiene, además, un alto grado de dispersión de los componentes activos (Pt, Sn), esencial para conseguir un catalizador activo y selectivo en las reacciones de deshidrogenación [15].

Por otro lado, el uso de platino como fase activa, el cuál es muy activo catalíticamente con alcanos y olefinas y no requiere de grandes cantidades si la dispersión en el soporte es buena. Si bien es más rápida la reacción de las olefinas sobre los sitios activos de Pt que la reacción de los alcanos debido a la fortaleza de la interacción olefina-Pt, al añadir metales como estaño (arsénico, bismuto) se disminuye selectivamente dicha interacción sin afectar a la alcano-Pt a la vez que disminuye su capacidad de hidrogenólisis y su proceso de sinterización. De este modo, se consigue un catalizador más selectivo al producto deseado y se aumenta su estabilidad disminuyendo la formación de coque durante la reacción [15, 24]. No obstante, los efectos positivos que aporta la adición de átomos de Sn vienen en función del modo en el que se ha realizado la síntesis del catalizador bimetálico. En la preparación del catalizador de Pt/Sn es clave el modo en que los dos metales entran en contacto y como se controlan las reacciones superficiales responsables de la formación de las entidades bimétálicas en la superficie del catalizador a partir del proceso de impregnación secuencial a humedad incipiente.

ANEXO G

CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Con el objetivo de conocer la estructura atómica del catalizador y determinar la superficie específica de las partículas que lo conforman, se han analizado sendas muestras de Pt-Sn/MgAl₂O₄ mediante dos técnicas de caracterización: Análisis por difracción de rayos X (XRD) y Análisis BET. A continuación, se detallará brevemente en qué consisten dichos métodos y los resultados de caracterización obtenidos en ambos.

G.1) Análisis por difracción de rayos X (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 colimando, 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 (Figura G.1) han sido realizados con un difractómetro modelo Rygaku/Max System (Universidad de Zaragoza). El equipo está provisto de un ánodo rotatorio con un monocromador de grafito, para poder seleccionar la radiación CuK α del ánodo de cobre ($\lambda=1,5414 \text{ \AA}$) y trabaja con un ángulo de barrido de 10° a 80° y una velocidad de 0,03 °/s.

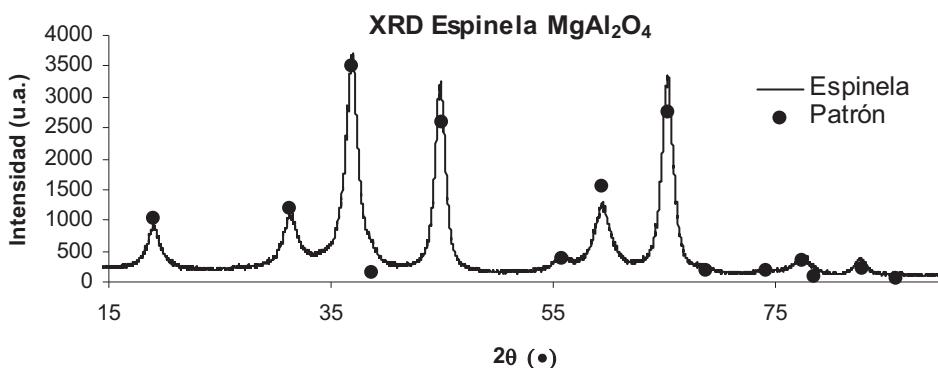


Figura G. 1 Espectro de difracción de rayos X (XRD) para una muestra de aluminato de magnesio (MgAl₂O₄).

G.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 G.2) y la distribución volumétrica de poros intraparticulares (Figura G.3). La superficie específica y el volumen de poros son dos parámetros relevantes en el estudio de los materiales porosos, ya que 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 N₂, a

través de una muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (-196,15°C, 1atm). El sistema obtiene una isotérmica de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N₂ frente a las distintas presiones relativas de N₂, P/P₀.

BET Surface Area Report		
BET Surface Area: $87.4440 \pm 0.1657 \text{ m}^2/\text{g}$		
Slope: $0.049445 \pm 0.000093 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$		
Y-Intercept: $0.000337 \pm 0.000014 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$		
C: 147.529086		
Q _m : 20.0873 cm ³ /g STP		
Correlation Coefficient: 0.9999875		
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm ²		
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.048059599	18.6190	0.002712
0.073299211	19.8962	0.003975
0.095096740	20.8050	0.005051
0.118466960	21.6836	0.006198
0.138599186	22.3971	0.007184
0.158575064	23.0848	0.008164
0.178588743	23.7610	0.009150
0.198585364	24.4360	0.010140
0.249708941	26.1787	0.012713

Figura G. 2 Sumario del análisis BET para la determinación del área específica (S_g). S_g = 87.4 ± 0.17 (m²/g), r² = 0.99999

BJH Adsorption Pore Distribution Report						
t = [13.99 / (0.034 - log(p/p ⁰))] ^ 0.5						
Diameter Range: 1.7000 nm to 300.0000 nm						
Adsorbate Property Factor: 0.96300 nm						
Density Conversion Factor: 0.0015468						
Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.00						
Pore Diameter Range (nm)	Average Diameter (nm)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)	
207.4 - 146.3	166.4	0.128214	0.128214	3.082	3.082	
146.3 - 26.5	29.8	0.052710	0.180924	7.068	10.149	
26.5 - 19.7	22.0	0.119877	0.300801	21.714	31.863	
19.7 - 16.8	18.0	0.064929	0.365531	14.453	46.316	
16.8 - 14.1	15.2	0.045884	0.411415	12.096	58.412	
14.1 - 11.8	12.7	0.031417	0.442832	9.860	68.272	
11.8 - 10.8	11.3	0.011498	0.454330	4.073	72.345	
10.8 - 8.6	9.4	0.020015	0.474345	8.487	80.831	
8.6 - 7.0	7.6	0.010051	0.484398	5.298	86.129	
7.0 - 6.0	6.4	0.004168	0.488564	2.810	88.740	
6.0 - 5.2	5.5	0.002220	0.490783	1.608	90.345	
5.2 - 4.6	4.8	0.001153	0.491937	0.958	91.301	
4.6 - 4.0	4.2	0.000635	0.492572	0.604	91.905	
4.0 - 3.5	3.7	0.000256	0.492827	0.274	92.179	
3.5 - 3.2	3.3	0.000176	0.493004	0.212	92.391	
3.2 - 2.9	3.0	0.000128	0.493132	0.171	92.562	
2.9 - 2.6	2.7	0.000063	0.493195	0.094	92.656	

Figura G. 3 Determinación de la distribución de tamaños de poro de una muestra de MgAl₂O₄ mediante el proceso de adsorción BJH (N₂) correspondiente al análisis BET.

El equipo que se ha 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°C/min con mantas calefactoras hasta 90°C a vacío y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. Tras lo cual, manteniendo el vacío, se aumenta la temperatura a 10°C/min hasta 200°C y se mantiene a esa temperatura durante 10 h.

G.3) Estudio fluidodinámico (Ensayo de fluidización):

Se entiende por lecho fluidizado aquel lecho de partículas sólidas sometido a una corriente de gas ascendente, en el que las partículas quedan suspendidas por efecto del gas de arrastre moviéndose libremente. Mientras el flujo de gas asciende a baja velocidad, no se produce movimiento de partículas. En esta situación, el gas circula por los huecos interparticulares del lecho de sólido perdiendo presión. Cuando el flujo de gas es tal que la fuerza de empuje que ejerce sobre las partículas sólidas se iguala al peso neto de las mismas, el sólido adquiere un comportamiento fluido manteniéndose constante la pérdida de carga debida al lecho, siendo igual al cociente entre el peso del sólido y el área de paso del gas ($\Delta P_{\max} = W_{\text{cat}} / \text{Sección}$). La velocidad del gas a la que se alcanzan las condiciones de lecho fluidizado se denomina *velocidad de mínima fluidización* (u_{mf}).

Para este ensayo en concreto, el cálculo de la caída de presión entre la entrada y la salida del reactor presenta dos contribuciones: la pérdida de carga debida al sólido catalítico y la caída de presión asociada a la placa distribuidora. Respecto a la placa distribuidora, Q_{gas} es proporcional a ΔP , de modo que la ecuación: $Q_{\text{gas}} = k \cdot \Delta P$, se cumple para cualquier velocidad del gas. Respecto al lecho sólido, la pérdida de presión del gas que lo atraviesa viene dada por la ecuación de Ergun (Ecuación G.1).

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

Donde:

ΔP : caída de presión en el lecho

ε_b : porosidad del lecho (fracción de huecos)

ϕ_s : esfericidad

u_0 : velocidad superficial del gas

d_p : diámetro de partícula

μ : viscosidad del gas en las condiciones de operación

ρ : densidad del gas en las condiciones de operación

La ecuación queda sensiblemente simplificada al trabajar en régimen laminar puesto que, en estas condiciones ($Re_p = (d_p \cdot u_0 \cdot \rho / \mu) < 2300$), el segundo sumando de la ecuación es despreciable frente al primero y la representación de ΔP_{lecho} frente a u_0 es lineal. Sin embargo, al aumentar u_0 llega un momento en el que ΔP alcanza un máximo. Con un ligero aumento de la velocidad superficial del gas, u_0 , el lecho se expande, es decir, su porosidad aumenta de ε a ε_{mf} , resultando una disminución de ΔP . En ese momento la pérdida de carga debe ser igual al cociente entre la masa de catalizador en el lecho y la sección del reactor. Por tanto, u_{mf} se puede determinar gráficamente en el punto de corte entre la curva de pérdida de carga lineal del lecho aflojado y la pérdida

de carga teórica. Los resultados experimentales para fracciones de sólido con distinto tamaño de partícula se muestran en la Figura G.4.

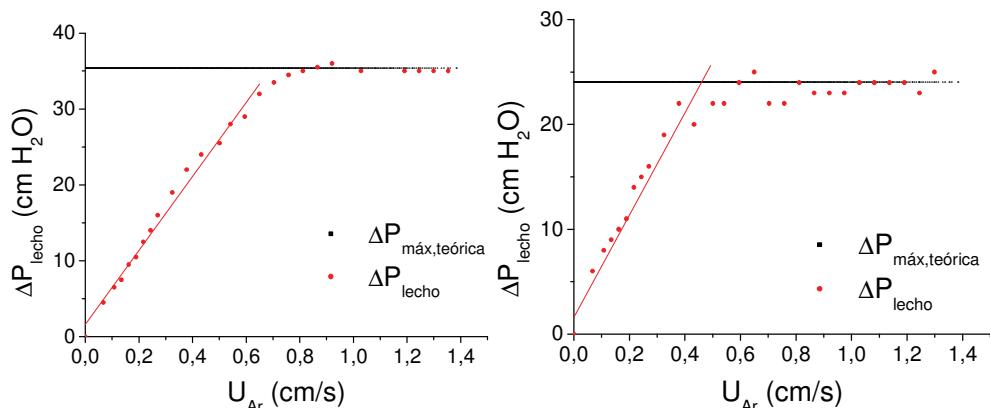


Figura G. 4 Determinación de la u_{mf} para Pt-Sn/MgAl₂O₄; $d_p:160-250\mu\text{m}$ (izquierda) y $d_p:100-250\mu\text{m}$ (imagen derecha).

El ensayo fluidodinámico se ha llevado a cabo en un reactor de cuarzo de sección constante ($\phi_{\text{int}} = 2,8\text{cm}$) y 31 cm de longitud que posee una placa de cuarzo sinterizado con poros de entre 40 y 90 micras situada en la parte inferior del mismo, y que actúa como distribuidor. Cuenta, también, con varilla de cuarzo hueca para termopar, entrada inferior, salida lateral y extremo superior sellado con tapón de rosca (Figura G.5). Las condiciones de experimentación han sido similares a las de reacción ($T=550^\circ\text{C}$, Gas inerte: argón) y se ha partido de un lecho completamente fluidizado, disminuyendo gradualmente el caudal de paso y determinando la pérdida de carga producida por el lecho en función de la velocidad superficial del gas.

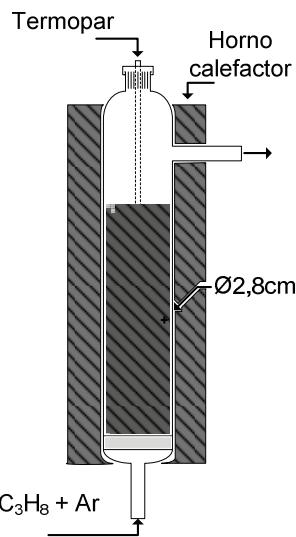


Figura G. 5 Esquema del reactor utilizado en los ensayos de fluidización.

El experimento se ha realizado partiendo de un lecho aflojado, a fin de evitar fenómenos de histéresis (Figura G.6), y se ha ido disminuyendo el flujo de gas

ascendente hasta un valor cero. La histéresis implica la no correspondencia de los valores de pérdida de carga medidos en las mismas condiciones partiendo, respectivamente, de lecho fijo y lecho aflojado. Partiendo de lecho fijo, la cohesión interparticular produce una disminución en la porosidad efectiva del lecho, que dificulta el paso de gas a su través, aumentando las pérdidas de carga. Por este motivo, la curva ΔP_{lecho} vs. Q_{Ar} realizada partiendo de lecho fijo queda por encima de la obtenida a partir del lecho aflojado, siendo esta última la válida para calcular la velocidad de mínima fluidización del sólido.

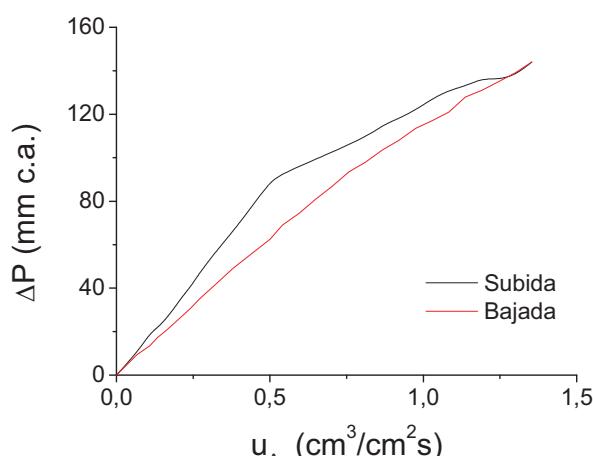


Figura G. 6 Fenómeno de histéresis observado en el ensayo de fluidización partiendo de lecho fijo (subida) y de lecho aflojado (bajada).

ANEXO H

CÁLCULOS

En este anexo se va a realizar una descripción detallada de los cálculos llevados a cabo en la elaboración del presente Proyecto Fin de Carrera y que no han sido mostrados en ningún otro capítulo de la Memoria. En primer lugar, se mostrará un ejemplo de cálculo de *conversión de propano, selectividad a propileno y cierre de balance al carbono*, a partir de la señal de salida del cromatógrafo y la medición del caudal total de gases de reacción. Posteriormente, se detallarán los cálculos realizados para hallar la velocidad de mínima fluidización teórica del catalizador a partir de la ecuación de Arquímedes y se comparará con la obtenida experimentalmente. Por último, se realizará un análisis cuantitativo de los flujos de permeación nominales de la membrana de fibra hueca y la permeabilidad obtenida experimentalmente.

H.1) Cálculo de conversión, selectividad y balance al carbono:

En primer lugar, es preciso plantear una definición de “conversión de propano”, “selectividad a propileno” y “cierre de balance al carbono”. En el contexto de este trabajo, la conversión de propano puede definirse de dos maneras: a) teniendo únicamente en cuenta los moles (volumen) de propano a la entrada y a la salida del reactor o b) considerando la totalidad de los hidrocarburos a la salida del reactor en relación con el flujo de propano a la salida (no reaccionado). Analíticamente, ambas definiciones se muestran en la Ecuación H.1.

$$\text{a)} \quad x_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8,0} - n_{C_3H_8,s}}{n_{C_3H_8,0}} \quad \text{b)} \quad x'_{C_3H_8} = \frac{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s - F_{C_3H_8}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s} \quad \text{Ec. H.1}$$

En principio, ambas ecuaciones son igualmente válidas para definir la conversión de propano. Sin embargo, en la primera de las definiciones se está teniendo en cuenta la fracción de propano inactiva por deposición de coque sobre la superficie del catalizador, ya que está basada en el C₃H₈ introducido inicialmente al reactor. La segunda definición es más exacta, en este caso, puesto que refiere la conversión de propano a partir del C₃H₈ puramente convertido a hidrocarburos a través del lecho catalítico, sin considerar la fracción de la corriente de entrada depositada como coque. Así, de la definición “a” se obtendrían conversiones mayores que falsearían la tasa real de reacción. Por tanto, la ecuación “b” será la utilizada para calcular la conversión de propano en el sistema de reacción. El factor n_i está referido al número de carbonos que contiene la molécula del hidrocarburo i formado. El factor 1/3 obedece a la conversión del propano, una molécula con tres átomos de carbono (C₃H₈).

La selectividad a propileno (producto de interés) se calcula a partir la fórmula expresada mediante la Ecuación H.2. Del mismo modo, puede hallarse el rendimiento de la deshidrogenación a propileno como producto de la conversión de propano por la selectividad a propileno (Ecuación H.3).

$$S_{C_3H_6} = \frac{\frac{n_i}{3} F_{C_3H_6}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s - \frac{n_i}{3} F_{C_3H_8}^s} 100 \quad \text{Ec. H.2}$$

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

El porcentaje de cierre de balances de carbono (BC) da una idea del cumplimiento del *balance de materia* ($E-S-R+P=0$) para la reacción de deshidrogenación de propano. Un cierre del BC al 100% implica que la masa total de reactivos introducida al reactor coincide con la masa de productos de reacción o, lo que es lo mismo, que no existe acumulación de masa en el interior del reactor ni se producen fugas a lo largo del sistema experimental. En el sistema objeto de estudio, existe deposición de coque sobre la superficie del catalizador por lo que el acumulado es distinto de cero y, por tanto, los balances de carbono no cerrarán al 100%. La fórmula utilizada para determinar el porcentaje de cierre del BC se detalla en la Ecuación H.4.

$$\%BC = \frac{C_{out}}{C_{in}} 100 = \frac{\sum_i n_i F_i^{out}}{3F_{C_3H_8}^{in}} 100 \quad \text{Ec. H.4}$$

Ejemplo de cálculo:

La deshidrogenación de propano se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) operando a 550°C con un porcentaje de oxígeno del 3% sobre el total de la alimentación. La sobrepresión en la línea de reacción es de 0,2bar y la temperatura del laboratorio 19,7°C. Las áreas de pico calculadas en el cromatógrafo correspondientes al quinto pinchazo de la serie (10 minutos de reacción) se reflejan en la Tabla H.1.

Tabla H. 1 Áreas de pico para los gases de salida del reactor

	Área de pico (u.a.)	Composición (%)
Propano	63770	30,3
Propileno	19414	9,4
Etano	41255	0,9
Etileno	2579	0,1
Metano	3150	1,9
Hidrógeno	100986	12,2
Dióxido de carbono	36164	0,8
		55,6

La composición se halla a partir de la relación “área pico vs. composición patrón” especificada en la Tabla C.2, en el Anexo C. Ejemplo: Área $C_3H_8 = 63770 \rightarrow$ Composición = $63770 \times 30\% / 63200 = 30,3\%$. El porcentaje de argón completa el balance (44,4%). El caudal de gases medido con el burbujeímetro es: 807,7 mL/min (medidos a $T = 19,7^\circ C$). Transformándolo a condiciones estándar (STP), resulta:

$$Q_{STP} = 807,7[\text{mL/min}] \times (273,15+25)[\text{K}] / (273,15+19,7)[\text{K}] = 822,3 [\text{mL}_{STP}/\text{min}]$$

A partir de estos datos es posible hallar la conversión de propano, la selectividad y rendimiento a propileno y el porcentaje de cierre de balances de carbono. Según la Ecuación H.1 (b), la conversión es la especificada en la Ecuación H.5. La selectividad a propileno (Ec. H.6) se halla a partir de la Ecuación H.2. El rendimiento a propileno (Ec. H.7) se calcula como $R_{C_3H_6} = X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_6}$ y el cierre del balance al carbono (Ec. H.8) según la Ecuación G.4.

$$x_{C_3H_8} = \frac{822,3(9,4 + \frac{2}{3}0,9 + \frac{2}{3}0,1 + \frac{1}{3}1,9 + \frac{1}{3}0,8)}{822,3(30,3 + 9,4 + \frac{2}{3}0,9 + \frac{2}{3}0,1 + \frac{1}{3}1,9 + \frac{1}{3}0,8)} = 0,266 = 26,6\% \quad \text{Ec. H.5}$$

$$S_{C_3H_6} = \frac{822,3(9,4)}{822,3(9,4 + \frac{2}{3}0,9 + \frac{2}{3}0,1 + \frac{1}{3}1,9 + \frac{1}{3}0,8)} 100 = 85,7\% \quad \text{Ec. H.6}$$

$$R_{C_3H_6} = \frac{822,3(9,4)}{822,3(30,3 + 9,4 + \frac{2}{3}0,9 + \frac{2}{3}0,1 + \frac{1}{3}1,9 + \frac{1}{3}0,8)} 100 = 22,8\% \quad \text{Ec. H.7}$$

$$\%BC = \frac{822,3(30,3 + 9,4 + \frac{2}{3}0,9 + \frac{2}{3}0,1 + \frac{1}{3}1,9 + \frac{1}{3}0,8)}{680(50)} 100 = 99,8\% \quad \text{Ec. H.8}$$

Como se observa en la Ecuación H.8, el cierre del balance al carbono se completa al 99,8% por lo que los datos experimentales recogidos son fiables. El 0,2% restante se debe a errores experimentales de medida y al porcentaje de deposición de coque sobre la superficie del catalizador. Como está teniendo lugar la regeneración en continuo, la acumulación de coque debería ser muy escasa o nula, hecho corroborado por el balance al carbono.

H.2) Cálculo de la velocidad de mínima fluidización teórica ($u_{mf,teor}$) para el catalizador Pt-Sn/MgAl₂O₄:

El cálculo teórico de la u_{mf} para el sólido de trabajo permite obtener un valor aproximado de la velocidad de mínima fluidización en las condiciones de trabajo y, además, constituye un valor de referencia a la hora de compararla con la velocidad de

mínima fluidización encontrada experimentalmente en el ensayo fluidodinámico ($u_{mf, exp}$). Las fórmulas utilizadas para obtener $u_{mf, teor}$ están basadas en los números adimensionales Re_{mf} (Reynolds de mínima fluidización) y Ar (Arquímedes), según las Ecuaciones H.9-H.11.

$$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 \cdot Ar} - C_1 \quad \text{Ec. H.9}$$

$$Ar = \frac{\rho_f(\rho_s - \rho_f)g \cdot \overline{dp}^3}{\mu_f^2} \quad \text{Ec. H.10}$$

$$Re_{mf} = \frac{\overline{dp} \cdot u_{mf} \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad \text{Ec. H.11}$$

Donde ρ_f es la densidad del fluido, ρ_s la densidad de la partícula, μ_f la viscosidad del fluido, dp el diámetro medio geométrico de las partículas, u_{mf} la velocidad de mínima fluidización y g la aceleración de la gravedad. Los valores usados de C_1 y C_2 han sido los recomendados por Grace: $C_1=27,2$ y $C_2 = 0,0408$.

Los datos fluidodinámicos para cada una de las variables son: $\rho_f = \rho_{\text{Argon}}$ ($T=500^\circ\text{C}$) = $0,631 \text{ (kg/m}^3)$; $\rho_s = \rho_{\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4} = 3580 \text{ (kg/m}^3)$; $g = 9,81 \text{ (m}^2/\text{s})$; $\overline{dp}_{\text{prom}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ (m)}$; $\mu_f = \mu_{\text{Argon}} (T=500^\circ\text{C}) = 0,049 \text{ (cP)} = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ (Pa}\cdot\text{s})$.

Con estos datos se ha calculado, en primer lugar, el número adimensional de Arquímedes (Ecuación H.12).

$$Ar = \frac{0,631(3580 - 0,631)9,81 \cdot (2,05 \cdot 10^{-4})^3}{(4,9 \cdot 10^{-5})^2} = 79,5 \quad \text{Ec. H.12}$$

A continuación, introduciendo el valor del número de Arquímedes en la ecuación de Reynolds de mínima fluidización, se tiene la Ecuación H.13.

$$Re_{mf} = \sqrt{27,2^2 + 0,0408 \cdot 79,5} - 27,2 = 0,0596 = \frac{\overline{dp} \cdot u_{mf} \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad \text{Ec. H.13}$$

Por último, despejando u_{mf} se obtiene la velocidad de mínima fluidización teórica para el catalizador utilizado (dp : $160 - 250 \mu\text{m}$) a 500°C con argón como gas de arrastre (Ecuación H.14).

$$u_{mf} = 0,0596 \frac{\mu_f}{\rho_f \overline{dp}} = 0,0596 \frac{4,9 \cdot 10^{-5}}{0,631 \cdot 2,05 \cdot 10^{-4}} = 0,0226(m/s) = 2,26(cm/s) \quad \text{Ec. H.14}$$

Como se ha visto en el apartado IV.1 de la Memoria, la $u_{mf, exp}$ para las condiciones citadas es de $0,72 \text{ (cm}^3 \text{ STP/cm}^2\text{s})$, del mismo orden de magnitud que la teórica. La discrepancia entre ambos valores viene debida, en parte, a la inexactitud de

la determinación del diámetro de partícula promedio del sólido analizado ($dp: 160 - 250 \mu\text{m}$) y también al valor de las constantes C_1 y C_2 en la ecuación de Re_{mf} reportadas por Grace, ya que su aplicabilidad es limitada. Con estos condicionantes, se da por válido el resultado de los ensayos fluidodinámicos, $u_{\text{mf}, \text{exp}} = 0,72 \text{ (cm}^3 \text{STP/cm}^2 \text{s})$.

H.3) Cálculo del flujo de permeación nominal y experimental para la membrana de fibra hueca de Pd:

La caracterización de la membrana de fibra hueca de Pd, suministrada por el departamento del Dr. K. Li del Imperial College London, se ha llevado a cabo para determinar el flujo de permeación a través de la membrana en función de la temperatura de operación y el gradiente de presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de la misma. Los resultados de la caracterización fueron enviados junto con las membranas de fibra hueca y se muestran en la Figura H.1.

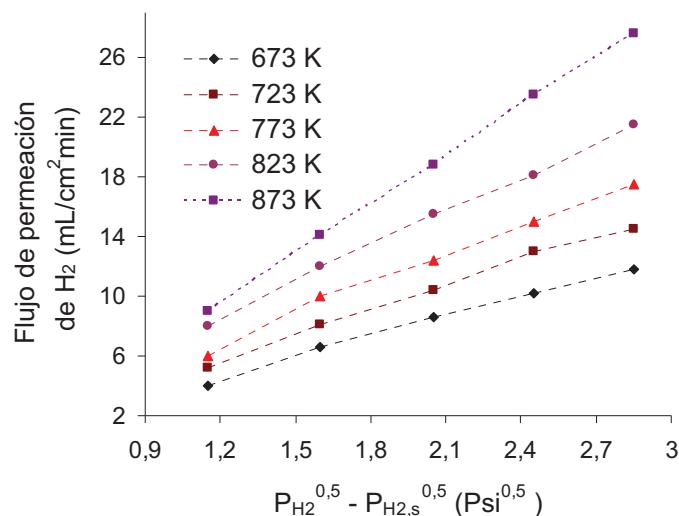


Figura H. 1 Flujo de permeación nominal a través de la membrana de fibra hueca de Pd.

A partir de los datos correspondientes a la Figura H.1, es posible hallar el flujo de permeación nominal de la membrana en las condiciones de trabajo: $T = 550^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2, \text{reactor}} = P_{\text{abs}} \cdot \chi_{\text{H}_2} = 1,2 \text{ (bar)} \cdot 0,12 = 0,144 \text{ (bar)}$, $P_{\text{H}_2, \text{membrana}} = 4 \text{ (mbar)}$. Realizando un cambio de unidades y teniendo en cuenta que $1(\text{bar}) = 14,5(\text{psi})$:

$$T = 273,15 + 550^\circ\text{C} = 823 \text{ K}$$

$$P_{\text{H}_2, \text{reactor}}^{0,5} - P_{\text{H}_2, \text{membrana}}^{0,5} = (0,144 \cdot 14,5)^{0,5} - (0,004 \cdot 14,5)^{0,5} = 4,36 \text{ (Psi}^{0,5}\text{)}$$

El valor de la abscisa se sale del rango representado en la Figura H.1. Sin embargo, el flujo de permeación nominal de H₂ varía linealmente con la diferencia de la raíz de las presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de la membrana. Por tanto, extrapolando la tendencia lineal mediante la Ecuación H.15, válida para $T = 823 \text{ K}$, puede conocerse el valor del flujo de permeación nominal en las condiciones de trabajo.

$$FP_{H_2} [\text{mL/cm}^2\text{min}] = 7,70 (P_{H_2,\text{react}}^{0,5} \cdot P_{H_2,\text{memb}}^{0,5}) [\text{Psi}^{0,5}] + 0,90$$

$$R^2 = 0,995 \quad \text{Ec. H.15}$$

Sustituyendo el valor de la abscisa en la Ecuación H.15, se obtiene el valor del flujo de permeación nominal de H_2 en las condiciones de trabajo (Ec. H.16).

$$FP_{H_2} [\text{mL/cm}^2\text{min}] = 7,70 \cdot 4,36 - 0,90 = 32,7 [\text{mL/cm}^2\text{min}] \quad \text{Ec. H.16}$$

Dicho flujo de permeación depende del área de intercambio de la membrana, en este caso, la superficie recubierta por paladio. El paladio está depositado sobre una fibra hueca cerámica de 1,08 mm de diámetro externo, a lo largo de 6 cm de longitud. El área de intercambio es, por tanto: $S_{\text{memb}} = 2\pi rL = \pi \cdot 0,108 \cdot 6 = 2,0 \text{ cm}^2$. Con esta consideración, el caudal de H_2 permeado nominalmente es:

$$Q_{H_2} = 32,7 [\text{mL/cm}^2\text{min}] \cdot 2,0 [\text{cm}^2] = 66,6 [\text{mL/min}]$$

Volviendo al **ejemplo de cálculo** del apartado H.1 de este Anexo, se contempla un flujo de gases de salida de 822 ($\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$) con una composición del 12,2% en hidrógeno, lo que supone una producción de $Q_{H_2} = 100,3$ ($\text{mL}_{H_2}/\text{min}$). Es decir, la membrana de fibra hueca debería ser capaz de retirar, nominalmente, un 66,4% del hidrógeno producido en la reacción.

A fin de comprobar el funcionamiento experimental de la membrana de paladio, se ha realizado un seguimiento de la permeación de hidrógeno en función de la temperatura del reactor en un ciclo de calentamiento. Se parte de un lecho vacío y una alimentación con un 12% H_2 en argón ($Q_{H_2,o} = 100 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$) y se mide indirectamente el caudal de hidrógeno retirado a través de la membrana, midiendo el caudal de H_2 que abandona el reactor, en función de la temperatura del sistema. A continuación, se muestran los resultados obtenidos (Figura H.2).

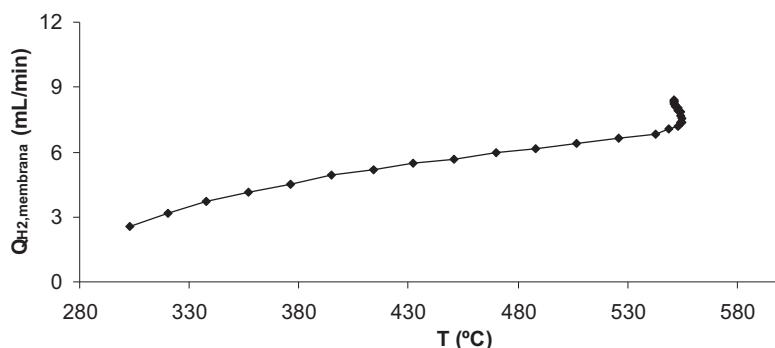


Figura H. 2 Evolución del caudal de hidrógeno retirado a través de la membrana de fibra hueca en función de la temperatura del reactor.

El flujo de hidrógeno a través de la membrana aumenta con la temperatura (como predice el gráfico de permeación). Sin embargo, el caudal retirado en estado estacionario a 550°C está en torno a 8 $\text{mL}_{H_2}/\text{min}$, lo que supone un 8% del caudal alimentado al reactor, muy lejos de los casi 67 mL/min nominales. Este experimento pone de manifiesto el defectuoso comportamiento de las membranas de fibra hueca de Pd utilizadas y justifica el escaso efecto que tiene su uso sobre el desplazamiento del equilibrio de la reacción de deshidrogenación de propano.

