



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

---

**REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON  
MEMBRANA PERMEABLE AL HIDRÓGENO PARA  
DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO**

---

José Antonio Medrano Jiménez

PROYECTO FIN DE CARRERA  
INGENIERÍA QUÍMICA

Noviembre 2011

Director: *Ignacio Julián Burillo*

Ponente: *Javier Herguido Huerta*



## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera mostrar en las siguientes líneas mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado durante la realización del presente Proyecto Fin de Carrera. En primer lugar a mi director Nacho, siempre dispuesto a ayudarme y aconsejarme en los malos momentos, y a mi ponente, el doctor Javier Herguido, por haber confiado en mí para la realización del proyecto y haberme dado sabios consejos ante las complicaciones acontecidas. También a mis compañeros de laboratorio Javier, Lorena y Miriam, con quienes he pasado momentos muy agradables, y a los doctores Miguel Menéndez, Carlos Téllez y Jaime Soler, por haberme aconsejado siempre en momentos difíciles. Además, también quisiera acordarme de todas las personas de otros laboratorios con los que he pasado muchos momentos juntos.

Quisiera agradecer también a mi familia, amigos y compañeros de clase por haberme mostrado todo su apoyo para que la realización del proyecto fuera una realidad. Y quiero aprovechar este momento para agradecer a Elisa todo su apoyo y comprensión, no sólo para la elaboración del proyecto, sino en todos y cada uno de los momentos del día a día.

Por último quiero agradecer también el apoyo económico recibido por parte del Servicio de Gestión de la Investigación a través del proyecto de investigación 286-239 y al grupo de investigación CREG para que fuera el encargado de llevarlo a cabo.

*José Antonio Medrano*



## RESUMEN

El propileno es uno de los productos químicos más demandados en la industria, tanto en la petroquímica para la producción de poligasolinas (usado como aditivo) como en la industria química para la elaboración de polímeros (polipropileno, acrilonitrilo, oxoalcoholes, óxido de propileno, butanol, cumeno, isopropanol y oligómeros de propeno). Debido a su gran utilidad, su demanda ha sufrido un fuerte incremento durante las últimas décadas, lo que ha significado el comienzo del desarrollo de nuevos procesos alternativos a los petroquímicos tradicionales (craqueo con vapor y craqueo catalítico).

Los procesos de producción directa de propileno a partir de deshidrogenación catalítica no oxidativa se vienen realizando desde los años 30, si bien también han sido propuestas, a escala de laboratorio, deshidrogenaciones oxidativas y la utilización de reactores de membrana.

Las principales limitaciones que posee la deshidrogenación de propano residen, principalmente, en la alta endotermicidad de la reacción, la restricción del equilibrio termodinámico (bajas conversiones) y la existencia de reacciones paralelas (craqueo) que merman la selectividad al producto deseado. Además, el proceso obtiene rendimientos adecuados únicamente trabajando a temperaturas elevadas, a las cuáles existe formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, produciendo su desactivación.

Todos estos efectos adversos se pretenden mitigar trabajando con el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) patentado en el año 2008 por la Universidad de Zaragoza y complementándolo, con la utilización en el propio reactor, de membranas permeoselectivas al  $H_2$ .

Las dos zonas inducidas en el reactor permiten reacción y regeneración de catalizador al mismo tiempo en continuo y, además, el uso de membranas para retirar el  $H_2$  formado en reacción desplaza el equilibrio hacia la formación de propileno. Esto resultaría un problema grave en un reactor convencional pues simultáneamente se favorece la deposición de coque en la superficie del catalizador y su consiguiente desactivación, pero en el RLFDZ está resuelto por la regeneración en continuo.

En trabajos previos se experimentó con un catalizador de Pt-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  y Pt-Sn/ $MgAl_2O_4$  para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación de propano en el RLFDZ y en el RLFDZ con membrana permeoselectiva al hidrógeno respectivamente. En ambos se obtuvieron unos resultados prometedores en la deshidrogenación de alcanos, si bien el comportamiento del Pt-Sn/ $MgAl_2O_4$  estaba favorecido respecto al de Pt-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , pero sin llegar a demostrarse la funcionalidad de las membranas permeoselectivas al  $H_2$ .

Así, en el presente Proyecto Fin de Carrera se estudia el comportamiento de la reacción de deshidrogenación de propano para diferentes sistemas de operación empleando un catalizador de Pt-Sn/ $MgAl_2O_4$ : reactor de lecho fluidizado (RLF) convencional, RLFDZ y RLFDZ con membrana permeoselectiva al hidrógeno.



# ÍNDICE

## MEMORIA

<b>Capítulo I: Introducción y objetivos</b> .....	1
I.1: Introducción.....	1
I.2: Objetivos.....	2
<b>Capítulo II: Antecedentes</b> .....	3
<b>Capítulo III: Procedimiento experimental</b> .....	9
III.1: Montaje de la instalación.....	9
III.2: Síntesis y caracterización del catalizador.....	10
III.3: Reacción: Deshidrogenación de propano.....	10
<b>Capítulo IV: Resultados y discusión</b> .....	13
IV.1: Ensayos de fluidización.....	13
IV.2: Estabilización del catalizador.....	14
IV.3: Recuperación del catalizador.....	15
IV.4: Reacción en un lecho fluidizado (RLF) convencional.....	18
IV.5: Reacción en el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ).....	19
IV.6: Reacción en el reactor multifuncional con membrana permeoselectiva al H <sub>2</sub> (RLFDZ+M).....	24
IV.7: Comparativa de resultados con otros sistemas de reacción.....	27
<b>Capítulo V: Conclusiones y propuestas de futuro</b> .....	31
V.1: Conclusiones.....	31
V.2: Propuestas de futuro.....	32
Nomenclatura.....	35
Bibliografía.....	37

## ANEXOS

<b>Anexo A: Reactores de lecho fluidizado</b> .....	43
A.1: El fenómeno de la fluidización.....	43
A.2: Historia y aplicaciones de los lechos fluidizados.....	45
A.3: Reactores de lecho fluidizado de dos zonas.....	46
A.4: Línea investigadora del CREG en Reactores de Dos Zonas (RLFDZ).....	48
A.5: Reactores de membrana.....	51
A.6: Integración de procesos: Reactor multifuncional.....	52

<b>Anexo B: Membranas de paladio. Síntesis, propiedades y caracterización</b>	55
B.1: Síntesis de membranas cerámicas de fibra hueca	57
B.2: Deposición de Pd sobre la membrana cerámica de fibra hueca	59
B.3: Caracterización de las membranas de fibra hueca de Pd	61
B.4: Ensayos de permeación de las membranas	63
B.5: La carcasa protectora	67
<b>Anexo C: Equipos de la instalación y reactivos</b>	69
C.1: Sección de alimentación	69
C.2: Sección de reacción	70
C.3: Sección de análisis	71
C.4: Relación de reactivos utilizados	72
<b>Anexo D: Síntesis y estabilización del catalizador (Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y propiedades catalíticas</b>	73
D.1: Síntesis del soporte (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , espinela)	73
D.2: Impregnación del catalizador con elementos activos (Pt y Sn)	75
D.3: Estabilización del catalizador (Pt-Sn/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	78
D.4: Propiedades catalíticas	79
<b>Anexo E: Caracterización del catalizador</b>	81
E.1: Análisis por XRD	81
E.2: Análisis de la superficie específica (BET)	81
E.3: Estudio fluidodinámico	84
<b>Anexo F: Reacciones en el RLFZ</b>	87
F.1: 500°C	87
F.2: 525°C	88
F.3: 575°C	89
F.4: 600°C	90
F.5: Preparación entre experimentos	91
<b>Anexo G: Cálculos</b>	93
G.1: Cálculo de la conversión, selectividad, rendimiento y balance al carbono	93
G.2: Cálculo de la velocidad de mínima fluidización teórica ( $u_{mf,teor}$ ) para el catalizador Pt-Sn/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	96
G.3: Cálculo de los flujos de permeación a través de la membrana	97
<b>Anexo H: Calibración de equipos</b>	99
H.1: Calibración de los medidores de flujo	99
H.2: Calibración del cromatógrafo de gases $\mu$ -GC R300	100
<b>Anexo I: Balance energético en reacción</b>	103



**MEMORIA**



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1) Introducción:

El presente estudio constituye el Proyecto Fin de Carrera realizado para optar al título de Ingeniero Químico. Dicho estudio se ha realizado en el 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.

La finalidad principal del estudio ha consistido en optimizar el comportamiento de un nuevo reactor multifuncional para llevar a cabo la deshidrogenación catalítica de propano destinada a la obtención de propileno.

La producción de propileno a partir de la deshidrogenación de propano supone un gran reto de optimización, puesto que es un proceso altamente endotérmico, que se encuentra limitado por el equilibrio termodinámico y 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], la cual provoca una rápida desactivación del catalizador.

Para afrontar todas estas particularidades del proceso, el CREG lleva trabajando desde hace un tiempo con un novedoso Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ) complementándose, para este proceso en particular, con la implantación de membranas de paladio permeoselectivas al paso de hidrógeno a su través. Como su nombre indica, este tipo de reactor multifuncional consta de dos zonas bien diferenciadas entre las que circula el sólido catalítico y en las que, paralelamente, se producen la deshidrogenación catalítica y la regeneración del catalizador coquizado en continuo por alimentación localizada de reactivo y agente oxidante en distintos puntos del lecho (en el *Anexo A* se detallan las diferentes configuraciones de los lechos fluidizados).

Con anterioridad a este estudio de optimización, se habían realizado otros trabajos en el CREG donde se empleaba dicho reactor multifuncional para llevar a cabo la misma reacción. En ellos se emplearon catalizadores de deshidrogenación basados en Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero se observó una fuerte coquización del catalizador al emplearse un soporte ácido que favorecía la reacción de craqueo [4,5]. En un segundo lugar se sustituyó este catalizador por otro de Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mucho menos ácido y con el cual ya se habían obtenido buenos resultados para la deshidrogenación de alcanos en diferentes estudios del CREG [6], además de realizar una primera integración de membranas permeoselectivas al proceso. En este segundo caso se obtuvieron mejoras sustanciales respecto al primero, aunque debido a una limitación temporal y de disponibilidad de membranas no se pudo estudiar su comportamiento y funcionalidad [7].

Conociendo y ayudándose de los antecedentes sobre los que el CREG ha trabajado en la deshidrogenación de propano, en éste trabajo se propone el estudio y optimización de la reacción partiendo de la caracterización de las membranas para, posteriormente, realizar el diseño de las condiciones óptimas de operación con las cuales obtener los resultados esperados.

## 1.2) Objetivos:

Se han establecido una serie de objetivos básicos que deben ir cumpliéndose de forma cronológica con el fin de alcanzar el objetivo principal del presente proyecto. Éstos son los siguientes:

- I. Sintetizar, estabilizar y caracterizar el catalizador de Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a emplear.
- II. Realizar un estudio completo del comportamiento de las membranas de Pd permeoselectivas.
- III. Llevar a cabo ensayos fluidodinámicos del catalizador a partir de los resultados obtenidos en el estudio de permeación de membranas, de forma que sea posible establecer las condiciones iniciales de operación.
- IV. Realizar el diseño de un nuevo reactor multifuncional en el cual integrar todos los elementos que van a intervenir en el proceso, así como realizar su posterior puesta a punto dentro del sistema, ya montado.
- V. Realizar la optimización del sistema a través de ensayos de reacción a partir de variaciones en la temperatura, alturas relativas de zonas de reacción-regeneración y presiones parciales de reactivos.
- VI. Obtener conclusiones tras el estudio de optimización y comparar los resultados obtenidos con sus antecesores, así como la propuesta de mejoras en el sistema.

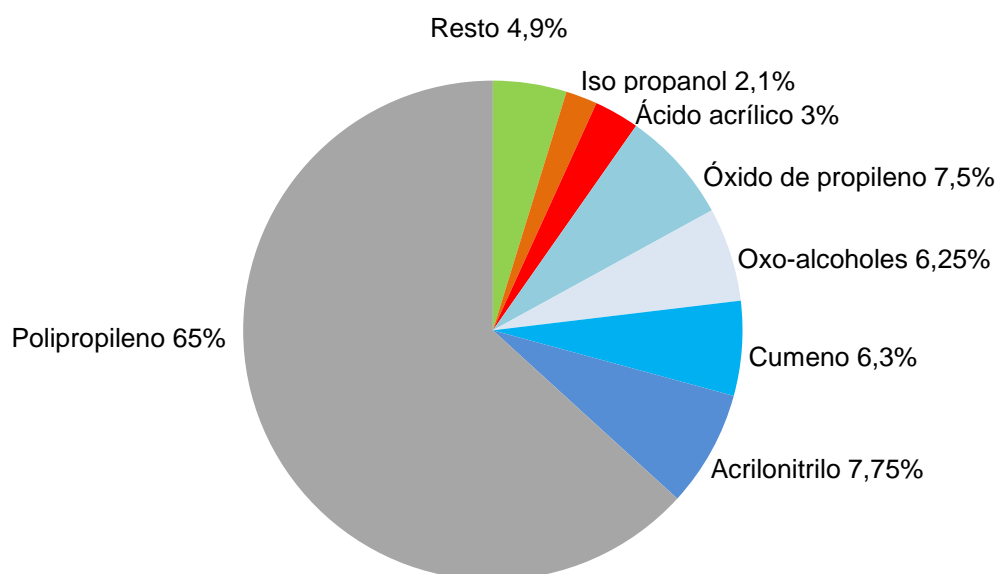
## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

Con una producción mundial de aproximadamente 78 millones de toneladas de propileno, éste supone una de las olefinas más demandadas en la industria debido a sus múltiples usos. Existen dos procesos principales en la producción de propileno: en torno al 56% de su producción mundial es obtenida como subproducto de la producción de etileno, mientras que un 33% se obtiene como producto en el refino del petróleo [8]. Sólo un 7% es producido a partir de de la deshidrogenación de propano y la transformación de etileno y butilenos. El resto se recoge dentro de los vapores generados en el proceso de transformación de carbón a gasolinas y del craqueo catalítico de gasoil a vacío (VGO) [9]. Así pues, el suministro de propileno se ve fuertemente afectado por la salud de la industria del etileno.

Tras unos últimos años de estancamiento o declive del consumo de propileno, en 2010 sufrió un crecimiento superior al 7,5%, liderado por Asia con un crecimiento del 11% en su consumo. La recesión sufrida en 2008/2009 reflejó la reducción en la demanda del consumo de polipropileno por la industria del plástico. Además, cabe destacar como en el 2010 el precio del propileno se incrementó un 38%, siendo el producto con un mayor crecimiento anual de valor de mercado [9].

Así, en el 2010 la producción de polipropileno representó el 65% del consumo mundial del propileno, mientras que la producción de acrilonitrilo, óxido de propileno, oxo-alcoholes y cumeno supusieron cada uno de ellos entre un 6-7% del consumo total del propileno producido [9].



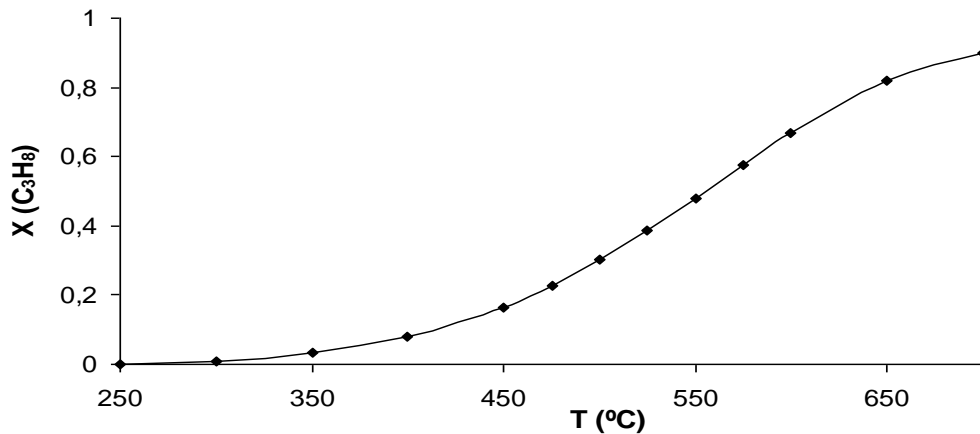
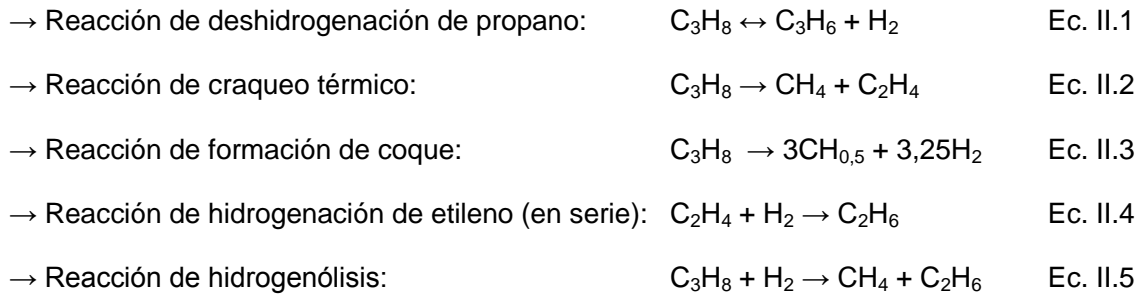
**Figura II.1** Distribución del consumo mundial del propileno en la Industria Química y Petroquímica durante el año 2010 [8,9]

Además, se espera que el consumo de propileno crezca a un nivel ligeramente superior al PIB mundial durante los próximos cinco años. La media de dicho crecimiento podría rondar el 5% anual, siendo incluso superior al crecimiento del etileno, por lo que se espera un mayor auge dentro de la industria del plástico con el uso del polipropileno en detrimento del polietileno [9].

Con un crecimiento de la demanda de propileno superior al del etileno y acompañado de un mayor desarrollo de procesos de craqueo de etano (que no producen propileno) que de craqueo de naftas, 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 [8]. “*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 [8].

Dentro de las tecnologías secundarias de producción de propileno [10] a partir de hidrocarburos ligeros destaca por encima de todos 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. Otros procesos más novedosos surgidos como modificaciones de éste último son la deshidrogenación oxidativa [10,11] o la utilización de reactores de membrana para desplazar el equilibrio [12,4], los cuales han sido estudiados y llevados a cabo únicamente a nivel de laboratorio.

La principal característica de la reacción de deshidrogenación de propano (Ecuación II.1) reside en su limitación por el equilibrio termodinámico (Figura II.2) además de ser una reacción fuertemente endotérmica ( $\Delta H_{298K}^0 = 124\text{KJ/mol}$ ) [13]. Normalmente la reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 500-600°C a presión atmosférica empleando catalizadores basados en platino o cromo [14]. 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 [15] (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 [10].



**Figura II.2** Conversión de equilibrio de la reacción de deshidrogenación de propano en función de la temperatura. Simulación realizada en Aspen Hysys para la reacción de deshidrogenación de propano en el caso ideal donde no existen reacciones secundarias y se alimenta propano puro.

De la Figura II.2 se aprecia cómo es necesario trabajar a elevadas temperaturas para que exista una conversión elevada de propano. El problema reside en que en esas condiciones de alta temperatura las reacciones de craqueo y formación de coque están más favorecidas termodinámicamente que las de deshidrogenación.

Los procesos llevados a cabo en la Industria han resuelto este problema 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<sup>TM</sup>, 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 [16]. 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. Estos procesos logran alcanzar conversiones netas de propano en torno al 20% con selectividades a propileno próximas al 90%.

Durante el presente trabajo se van a investigar las limitaciones que condicionan la deshidrogenación del propano a través de la utilización del reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) apostando por un catalizador basado en platino soportado en una espinela de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incorporando, posteriormente, la tecnología de los reactores de membrana para superar las restricciones del equilibrio termodinámico.

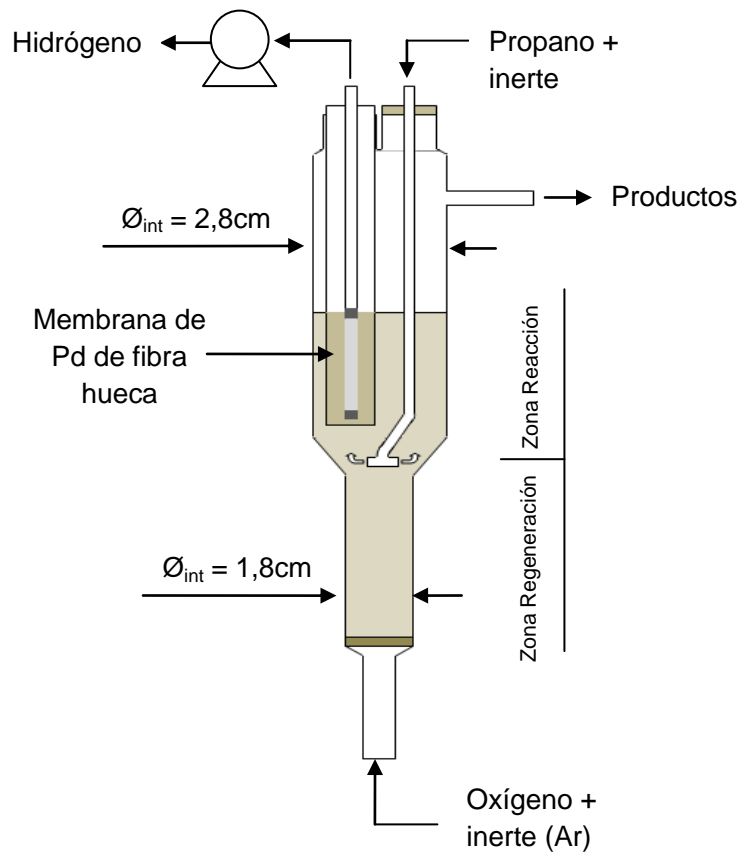
Todas las tecnologías aplicadas para este trabajo ya han sido empleadas en alguna ocasión por el CREG de la Universidad de Zaragoza pero, en cambio, nunca se habían combinado todas ellas en un mismo proceso catalítico heterogéneo. Es esta conjunción de tecnologías la que aporta un carácter novedoso para el proyecto. El RLFDZ es el eje central del grupo, pues presenta la gran ventaja de poder trabajar en continuo en un mismo dispositivo físico con aquellos procesos industriales que necesitan de otros recursos auxiliares para operar de forma pseudo-continua [17,18]. Por otro lado, también se ha empleado el catalizador basado en Pt (0,3%wt) y Sn (0,3%wt) y soportado sobre la espinela de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 un catalizador de Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniéndose una ligera mejoría en el rendimiento global a propileno [4]. Además, la incorporación de membranas al proceso de deshidrogenación de propano empleando un catalizador de Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ya ha sido testada en un trabajo previo [7], en el cual se descubrieron limitaciones operativas para las membranas, por lo que no se pudo comprobar la mejoría esperada en el rendimiento al emplear este catalizador menos ácido.

Con estos antecedentes queda enmarcado el estudio actual como una nueva apuesta del CREG para complementar las ventajas que ofrecen los RLFDZ, el uso de un catalizador de mejores prestaciones para la deshidrogenación de alcanos y la incorporación de la tecnología de membranas al proceso. Así, se diseñó un nuevo reactor multifuncional (RLFDZ+M) (Figura II.3) para este fin.

El movimiento de sólido en un lecho fluidizado permite trabajar con dos atmósferas de diferente naturaleza dentro del mismo reactor al ser alimentados reactivo y agente oxidante desde dos puntos diferentes del sistema para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación y la regeneración del catalizador respectivamente. Alimentando oxígeno diluido por la zona inferior se logra quemar el coque depositado en el catalizador durante la reacción. Optimizando su caudal es posible hacer que todo el oxígeno queme el coque y no llegue a la zona de reacción, donde tendría lugar la combustión del propano, disminuyendo la selectividad del proceso. 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 de fibra hueca de Pd alojada dentro de una membrana de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 $\mu$ m de diámetro de poro) de 1cm de diámetro externo que actúa como carcasa protectora. Al aplicar vacío en el interior de la membrana, se logra retirar selectivamente H<sub>2</sub> (producto de reacción) del lecho, desplazando el equilibrio termodinámico hacia la formación de más productos. Este hecho provoca una mayor velocidad en la reacción de coquización, por lo que la presencia de oxígeno en la parte inferior resulta determinante para regenerar el catalizador inhibido y sea posible mantener constantes las condiciones de operación (más información sobre reactores de membrana en el Anexo A).

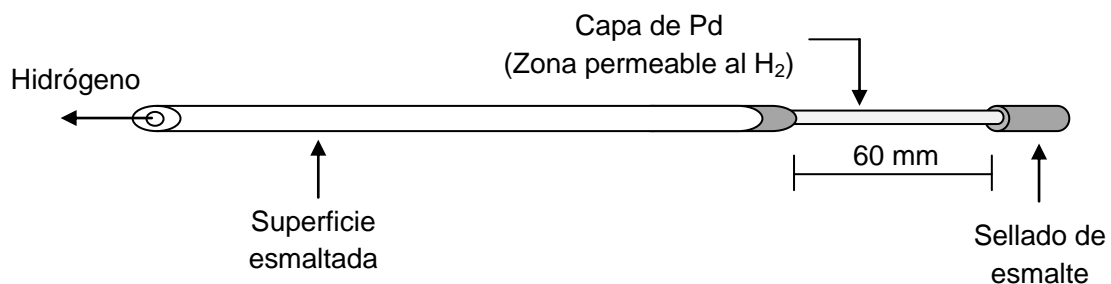




**Figura II.3** Esquema del RLFZD + Membrana de fibra hueca de Pd.

Destaca el cambio de sección realizado entre la zona de regeneración y la de reacción. Al ser más pequeña la sección de regeneración es posible trabajar con un menor caudal de gas en su entrada para mantener fluidizado el lecho. El fundamento de este cambio de sección está asociado a que el caudal de agente oxidante necesario para regenerar el catalizador es pequeño. Así, disminuyendo el caudal de entrada por la zona inferior y manteniendo constante el de entrada por la zona de reacción, se posibilita un mayor tiempo de reacción del propano en el lecho catalítico.

Las membranas de fibra hueca de Pd (Figura II.4) fueron suministradas por el grupo de investigación del Dr. K. Li del Imperial College London (UK). Éstas son selectivas al H<sub>2</sub> por la acción del Pd [12], que queda depositado sobre la estructura simétrica de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de fibra hueca según el procedimiento descrito en el "Anexo B: membranas de paladio. Síntesis, propiedades y caracterización".



**Figura II.4** Esquema de las membranas de fibra hueca de Pd



### CAPÍTULO III

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

##### III.1) Montaje de la instalación:

Se ha realizado el montaje y puesta a punto del sistema experimental de reacción tal y como se muestra en el esquema de la Figura III.1

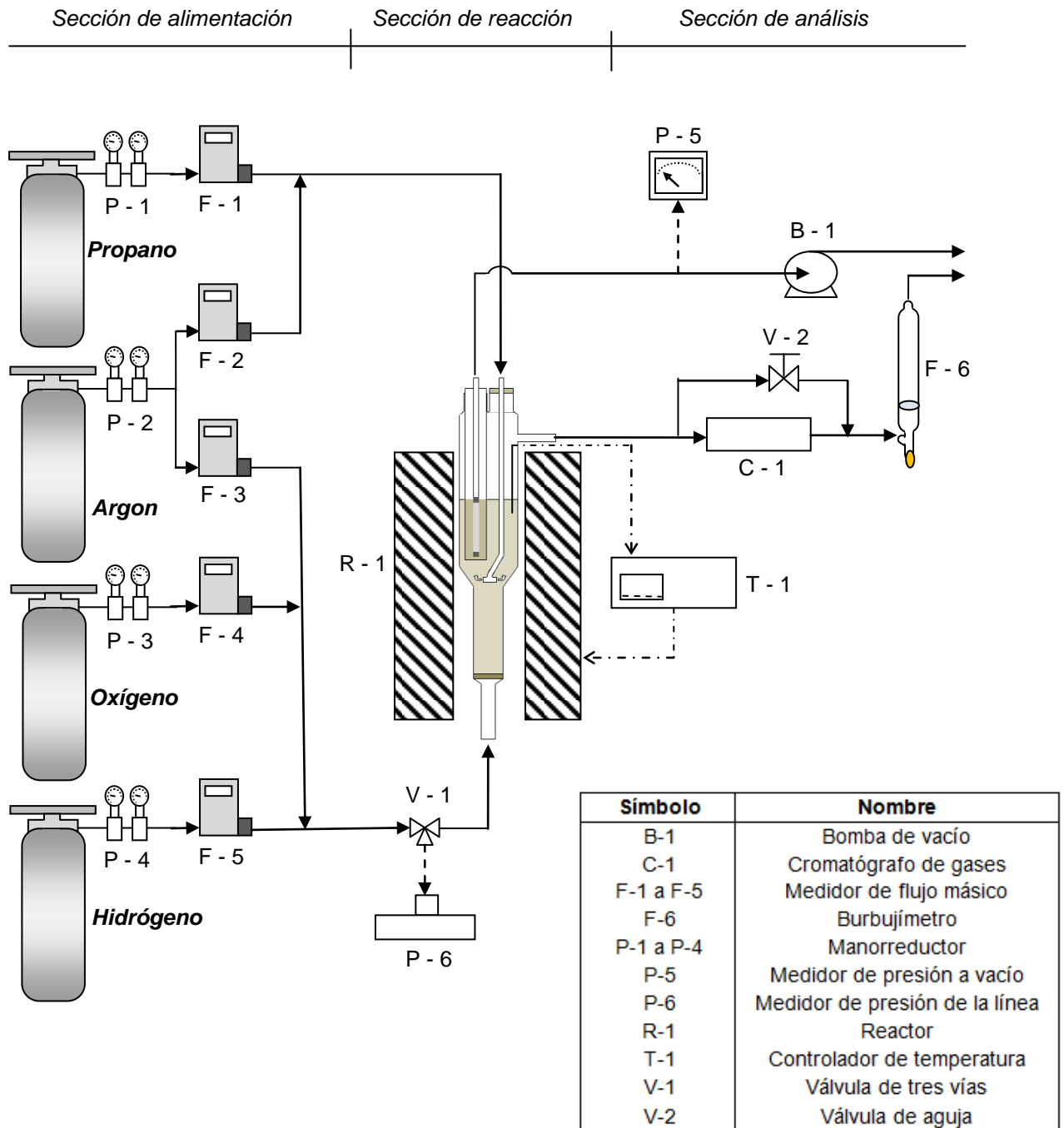


Figura III.1 Esquema del sistema experimental

Los caudales de gases de trabajo del proceso (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Ar, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) se regulan mediante medidores de flujo másicos. Por la parte inferior del sistema se mide la presión de la línea de reacción en el transductor de presión, mientras que la temperatura del horno se regula mediante un lazo de control dispuesto de: termopar en contacto con el lecho y alojado en una vaina de cuarzo, controlador de temperatura y resistencia eléctrica. La composición de los gases de salida del reactor se mide, previa calibración, en el cromatógrafo. Antes de éste se sitúa una válvula de aguja con la cual, además de controlar la sobrepresión de la línea de reacción, se desvía una pequeña cantidad del flujo de salida del reactor hacia el cromatógrafo, mandando el caudal restante a un burbujímetro donde medir el caudal total de salida. El vacío se logra al conectar una bomba a la salida de la membrana de fibra hueca. Todos los reactores empleados han sido diseñados en cuarzo, y por tanto, capaces de resistir elevadas temperaturas. Las conexiones entre equipos se han realizado empleando tuberías de nylon y conexiones rápidas. Para ver una descripción más detallada de estos equipos consultar el *Anexo C: "Equipos de la instalación y reactivos"*.

### *III.2) Síntesis y caracterización del catalizador:*

Para llevar a cabo la síntesis del catalizador de Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se ha seguido minuciosamente el método de co-precipitación descrito en la bibliografía [6,19] (ver *Anexo D: "Síntesis de catalizador y propiedades catalíticas"* para una descripción detallada del procedimiento).

Durante la síntesis se ha caracterizado el soporte de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mediante un análisis XRD para corroborar que el producto obtenido tenía estructura de espinela. Además, también se le ha sometido a un ensayo BET para conocer su superficie específica (porosidad) sobre la cual se impregnan los metales catalíticos. Una vez impregnados éstos, se han realizado nuevos ensayos BET comprobándose como la superficie específica del producto ha disminuido. La descripción de los métodos de ensayos y los resultados obtenidos se detallan en el "*Anexo E*" relativo a caracterización del sólido.

Tras caracterizar el catalizador con los métodos citados se ha realizado un estudio fluidodinámico para determinar la velocidad de mínima fluidización del sólido,  $u_{mf}$ , una vez molido y tamizado al tamaño de partícula de interés para llevar a cabo la reacción (ver "*Anexo E*"). 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 siete ciclos de reducción-reacción-regeneración. Para ello se consultó en la bibliografía la metodología con la cual llevar a cabo esta estabilización [7]. En el "*Anexo D*" se detalla en qué consisten estos ciclos, condiciones empleadas y resultados obtenidos.

### *III.3 Reacción: Deshidrogenación de propano:*

El objetivo es determinar la conversión de propano, selectividad a propileno y rendimiento global del proceso de deshidrogenación de propano empleando el catalizador basado en Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de la composición de gases de salida del reactor.

Una vez estabilizado el catalizador se ha realizado la planificación de 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 suponer el 50% 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<sub>2</sub>).
- 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 ( $u_r = u_{\text{gas}}/u_{\text{mf}}$ ) 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. De esta forma el tiempo de contacto de los gases con el lecho ( $W_{\text{cat}}/F_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$ ) es constante para cada tanda experimental.
- Como no se varía el peso de catalizador dentro de una misma tanda de experimentos, al trabajar en un RLFDZ la relación de alturas de lecho de catalizador entre la zona de reacción y regeneración ( $W_{\text{cat, reac}}/W_{\text{cat, reg}}$ ) es constante.
- La deshidrogenación de propano viene limitada por el equilibrio termodinámico. Es por ello que se requiere trabajar a elevadas temperaturas para alcanzar conversiones aceptables.
- No es posible trabajar a temperaturas muy elevadas ya que se pueden producir problemas de sinterización de los componentes activos del sólido catalítico. Además, la temperatura de operación también se encuentra condicionada por el uso de las membranas de fibra hueca, que pueden llegar a deteriorarse en atmósfera reactiva a muy altas temperaturas.

Una vez analizadas en qué condiciones era deseable trabajar 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

	RLF convencional	RLFDZ	RLFDZ+M
T <sub>reacción</sub> (°C)	500 - 600	500 - 600	500 - 600
Q <sub>Total,0</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	160	160	160
W <sub>cat</sub> /F <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8,0</sub></sub> (Kg·s/cm <sup>3</sup> )	0,054	0,054	0,054
u <sub>r, reac</sub> (-)	2,50	1,75	1,75
u <sub>r, reg</sub> (-)	-	2,50	2,50
%O <sub>2,0</sub> (-)	-	0-12	0-12

Como se ha decidido trabajar con un mismo caudal de alimentación para todos los casos (para facilitar la comparativa entre los resultados), al ser constante el porcentaje de propano en dicha corriente y el peso de catalizador en el lecho, el tiempo de residencia dentro del reactor va a ser el mismo en todos los experimentos.

En un primer lugar se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación en un RLF convencional con ausencia de oxígeno para comprobar el efecto de la desactivación del catalizador por formación de coque y, además, analizar qué influencia tiene la temperatura sobre este fenómeno. Posteriormente, se traslada la reacción de deshidrogenación al

RLFDZ diseñado para el proyecto. En él se va a realizar un estudio minucioso para conocer el porcentaje de oxígeno que es necesario introducir desde la zona de regeneración para mantener constantes las composiciones de gases a la salida del reactor, es decir, trabajar en continuo. Dicho estudio se va a realizar para un barrido de temperaturas de reacción comprendidas entre 500 y 600°C. Posteriormente, determinado el óptimo de porcentaje de oxígeno de la alimentación que debe introducirse por la zona de regeneración, se van a realizar ensayos de larga duración para comprobar la reproducibilidad del sistema. Por último se va a llevar a cabo la reacción en el RLFDZ + Membrana de Pd selectiva a H<sub>2</sub>, y para ello se van a tener muy presentes los resultados obtenidos durante la reacción en el RLFDZ. En estos ensayos se realiza el estudio del efecto de la retirada de H<sub>2</sub> del lecho catalítico a diferentes temperaturas y las necesidades de aporte extra de oxígeno para mantener constante la composición de los gases de salida de reacción.

Todas las tandas experimentales ideadas al comienzo de la fase experimental del presente proyecto no pudieron realizarse debido a las limitaciones encontradas al trabajar con el RLFDZ+M. En la Tabla III.2 aparecen todos aquellos ensayos que sí se realizaron, mientras que en el "Anexo B" aparecen cuáles fueron las incidencias acontecidas al incorporar las membranas de Pd al reactor de dos zonas, motivo por el cual el número de tandas experimentales fue menor.

**Tabla III.2** Relación de experimentos realizados

Serie	Temperatura de reacción (°C)	% O <sub>2</sub> entrada	ΔP membrana (bar)
<b>Reacción en el RLF convencional</b>			
RLF.1	500	-	-
RLF.2	525	-	-
RLF.3	550	-	-
RLF.4	575	-	-
RLF.5	600	-	-
<b>Reacción en el RLFDZ</b>			
RLFDZ.1 a RLFDZ.4	500	0,5 – 5	-
RLFDZ.5 a RLFDZ.8	525	1 – 6	-
RLFDZ.9 a RLFDZ.13	550	0,5 – 6	-
RLFDZ.14 a RLFDZ.17	575	3 – 10	-
RLFDZ.18 a RLFDZ.21	600	5 – 12	-
RLFDZ.22 a RLFDZ.26	500-600	Óptimo	-
<b>Reacción en el RLFDZ + Membrana</b>			
RLFDZ+M.1	550	3,5	1,1
RLFDZ+M.2	550	4	1,1
RLFDZ+M.3	500	0,75	1,1

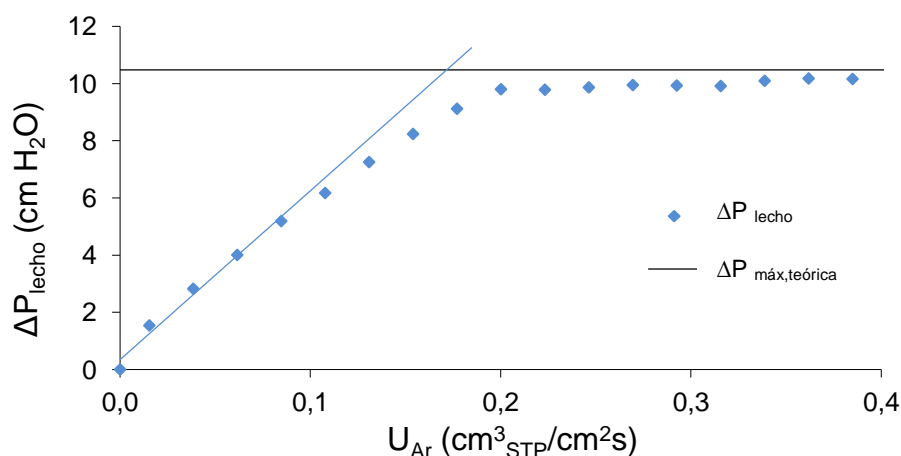
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado se van a ir analizando los resultados cronológicamente obtenidos en la fase experimental del proyecto. Para ello se detalla, en primer lugar, el estudio fluidodinámico del catalizador a través del ensayo de mínima fluidización mediante el cual se establecieron las posteriores condiciones idóneas de operación. Posteriormente, se recogen los sucesivos ciclos de estabilización del catalizador llevados a cabo en un RLF convencional mediante los cuales se asegura un comportamiento reproducible a lo largo del tiempo, en términos de conversión y selectividad, para la reacción de deshidrogenación de propano. Posteriormente se detalla un pormenorizado estudio en el cual se lleva a cabo la reacción en el RLFZ. En él se va a estudiar la influencia de la temperatura en el porcentaje óptimo de oxígeno a la entrada del reactor para lograr trabajar en continuo. Del mismo modo se va a poder apreciar la influencia de la temperatura en la desactivación del catalizador por deposición de coque ante una ausencia de agente oxidante a la entrada del sistema. Por último se recogen los ensayos de permeación realizados a las membranas de fibra hueca, registrando las incidencias acontecidas, contemplando los resultados obtenidos al implantarlas en el sistema RLFZ+M.

#### IV.1) Ensayos de fluidización:

Según la ecuación de Ergun, la pérdida de carga del lecho se ve afectada fuertemente por el diámetro de partícula del sólido [ $\Delta P_{\text{lecho}} = f(d_p^3)$ ], por lo que cuanto menor sea el tamaño del sólido a fluidizar menor será su velocidad de mínima fluidización,  $u_{mf}$ . Bajo este planteamiento se realizó un ensayo de fluidización (Figura IV.1) partiendo de una disposición de lecho aflojado, es decir, tras haberse expandido el lecho, y no a través de un lecho empaquetado mediante el cual pueden acontecer fenómenos de mayor cohesión interparticular que falsean los resultados al generar mayores pérdidas de carga. Así, la  $u_{mf}$  determinada a 550°C es de 0,17 cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>/cm<sup>2</sup>·s, que ha sido calculada tal y como se describe en el Anexo E: "Caracterización del catalizador".



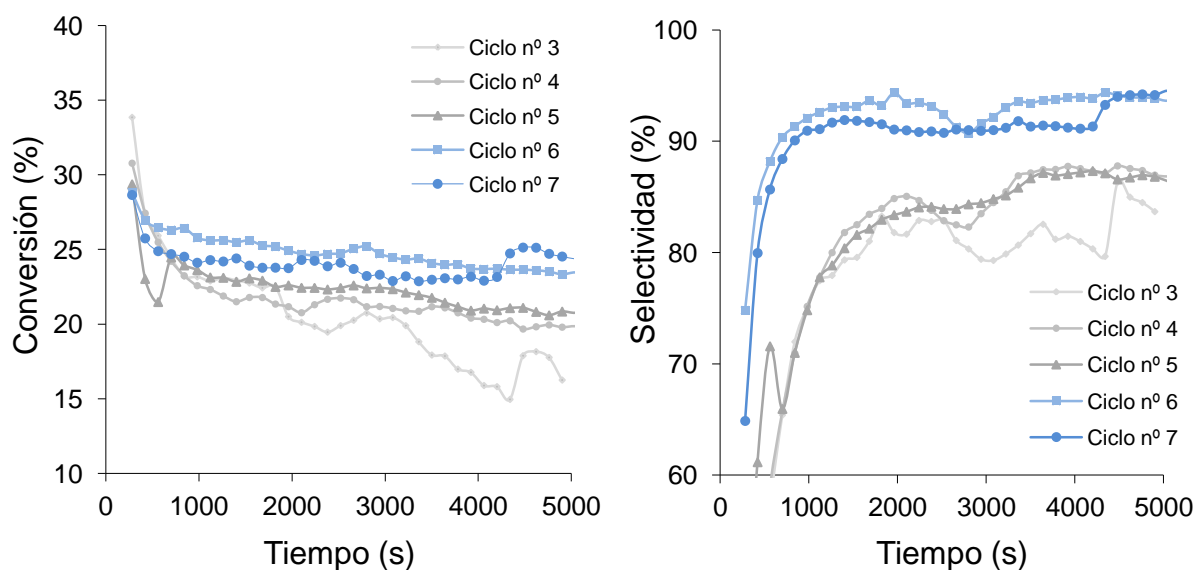
**Figura IV.1** Determinación de la velocidad de mínima fluidización ( $u_{mf}$ ). Catalizador: Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;  $W_{\text{cat}}=61,2\text{g}$ ;  $d_p=75-150\mu\text{m}$ ;  $T=550^\circ\text{C}$ ; Gas de fluidización: Argon

El ensayo de mínima velocidad de fluidización se ha realizado empleando Ar como gas inerte al tener una masa molecular del mismo orden que el propano y el oxígeno (la pérdida de carga es proporcional a la masa molecular de los gases), que serán los dos reactivos alimentados. El argon será, además, el gas empleado para la dilución de los reactivos tanto en la zona de regeneración como en la de reacción, motivo por el cual se realiza el ensayo empleando este gas. Con ello queda descartada la utilización de otros gases (helio) como inerte de la reacción.

#### IV.2) Estabilización del catalizador:

Todo catalizador debe ser sometido a continuos ciclos de reacción en condiciones exigentes con la finalidad de estabilizar sus propiedades catalíticas, asegurando así un comportamiento reproducible para posteriores procesos.

Para el Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se ha determinado que tras realizar 6-7 ciclos de reducción-reacción-regeneración en idénticas condiciones, la respuesta ofrecida resulta muy similar en dos ciclos consecutivos tal y como se aprecia en las Figuras IV.2 y IV.3. En el *Anexo D: "Síntesis del catalizador y propiedades catalíticas"*, se detalla en profundidad el proceso de estabilización del catalizador, definiendo el motivo de cada una de las etapas, así como las condiciones de operación empleadas.

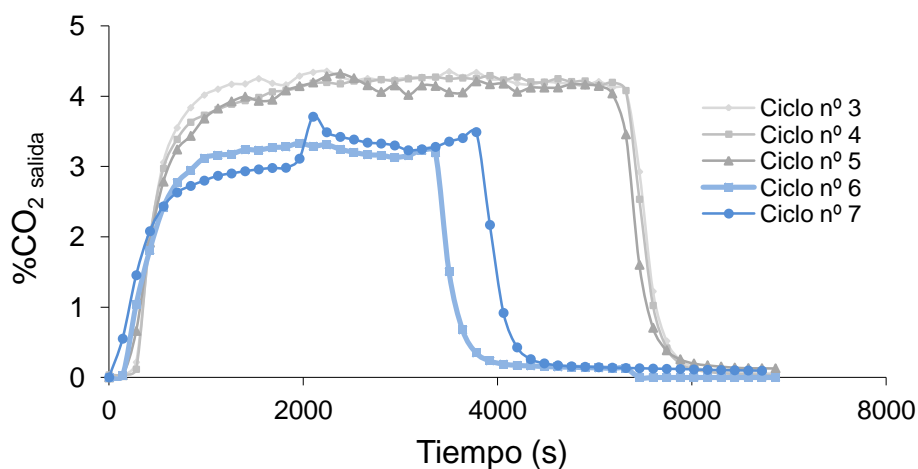


**Figuras IV.2 y IV.3** Conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y selectividad a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en ciclos consecutivos de estabilización. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d<sub>p</sub>=75-150μm; W<sub>cat</sub>=56,7g; u<sub>r</sub>=3; T=550°C

Las discrepancias acontecidas entre los dos últimos ciclos con sus predecesores se deben en gran parte a la sobrepresión de la línea de reacción. Esta sobrepresión se puede regular mediante la válvula de aguja conectada entre la salida de gases del reactor y el cromatógrafo. Ante el poco conocimiento inicial del equipo experimental se fueron probando diferentes posiciones de la válvula con el objetivo de lograr desviar parte del flujo hacia el instrumento de medida. Así se observó que cuanto mayor era la sobrepresión de la línea de reacción menor era la tasa de reacción y menor era la selectividad hacia el propileno. Una vez comprendido este parámetro se llevaron a cabo el resto de ensayos con una sobrepresión en la línea de 0,1bar ya que era la mínima posible en la que se lograba desviar el flujo hacia el cromatógrafo.



Además se puede observar cómo la conversión de propano va disminuyendo con el paso del tiempo para cada ciclo, evidenciando la desactivación del mismo por formación de coque. En estas reacciones de deshidrogenación un descenso de la conversión siempre lleva asociado un efecto de aumento de selectividad al producto deseado.



**Figura IV.4** Análisis del coque formado en reacción por medida de CO<sub>2</sub> producido en su posterior combustión. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d<sub>p</sub>=75-150μm; W<sub>cat</sub>=56,7g; u<sub>r</sub>=3

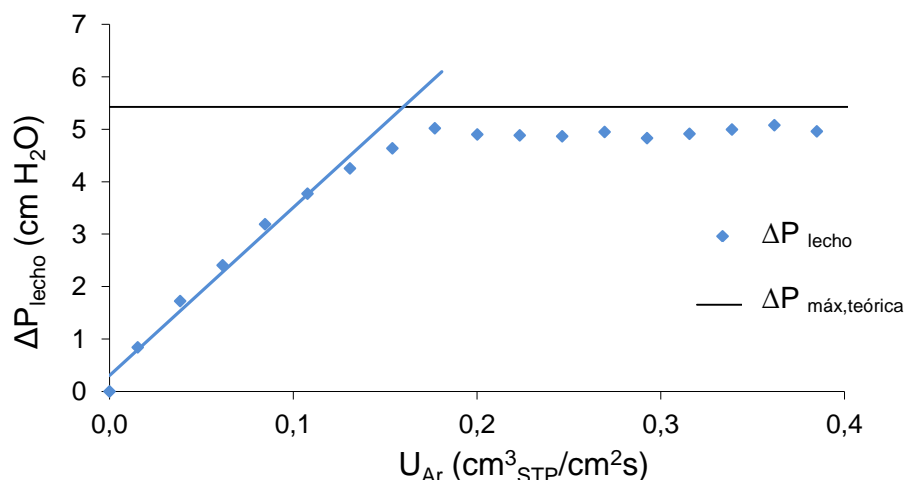
Además, se puede cuantificar la formación de coque sobre la superficie del catalizador durante la reacción a través del CO<sub>2</sub> formado en la posterior etapa de regeneración por combustión con O<sub>2</sub>. Si la combustión del coque es completa (por exceso de O<sub>2</sub>), los moles de CO<sub>2</sub> formados equivalen a los moles de coque quemados. Por tanto el área bajo la curva de la Figura IV.4 permite obtener la cantidad de coque depositada en cada ciclo tras la etapa de reacción y que queda reflejada en la Tabla IV.1.

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

Nº Ciclo	Coque producido (g)	mg Coque / g Catalizador
3	0,33	5,83
4	0,32	5,69
5	0,31	5,58
6	0,16	2,80
7	0,18	3,22

#### IV.3) Recuperación de catalizador:

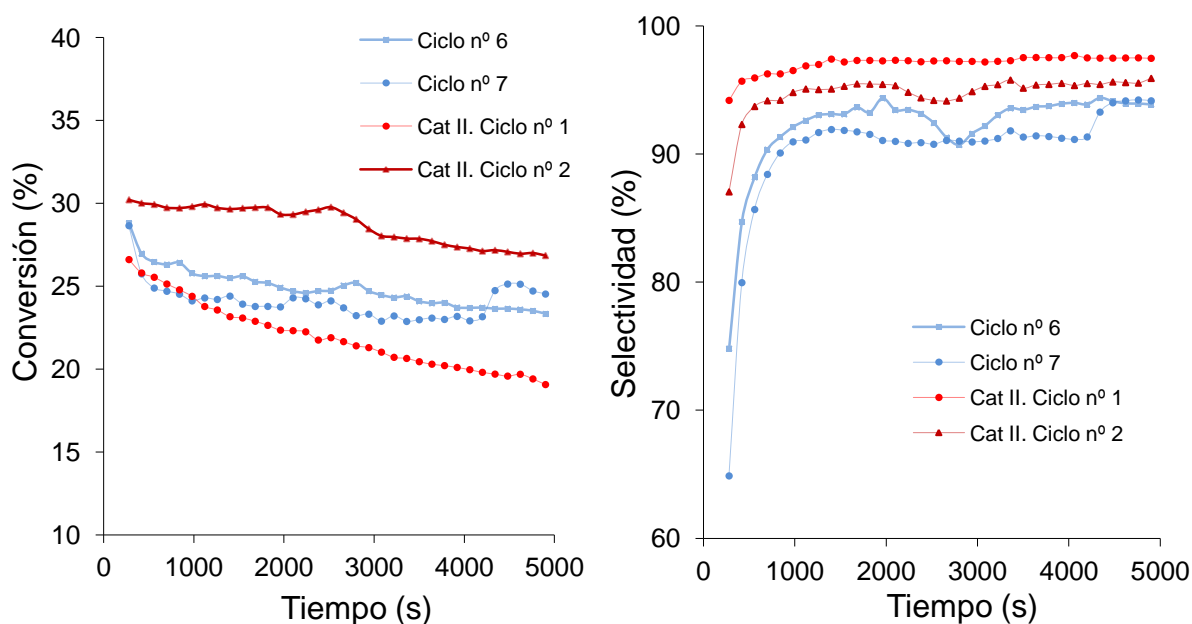
Con el fin de comparar las propiedades catalíticas del catalizador sintetizado se decidió recuperar una fracción de Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que había sido utilizado años atrás en un estudio similar. Éste poseía un tamaño medio de partícula entre 160-250μm, por lo que fue necesaria su molienda y tamizado tal y como queda descrito en el *Anexo D* relativo a la preparación del catalizador. Tras estas operaciones se recuperó una fracción de catalizador de 32,6g con un tamaño medio de 75-150μm. Para comparar sus propiedades fluidodinámicas, se le realizó un ensayo de mínima fluidización (Figura IV.5) en idénticas condiciones a las del catalizador preparado durante el proyecto y procediendo de la misma forma a la descrita en el *Anexo E*: “*Caracterización del catalizador*”.



**Figura IV.5** Determinación de la velocidad de mínima fluidización ( $u_{mf}$ ). Catalizador: Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;  $W_{\text{cat}}=32,6\text{g}$ ;  $d_p=75-150\mu\text{m}$ ;  $T=550^\circ\text{C}$ ; Gas de fluidización: Argon

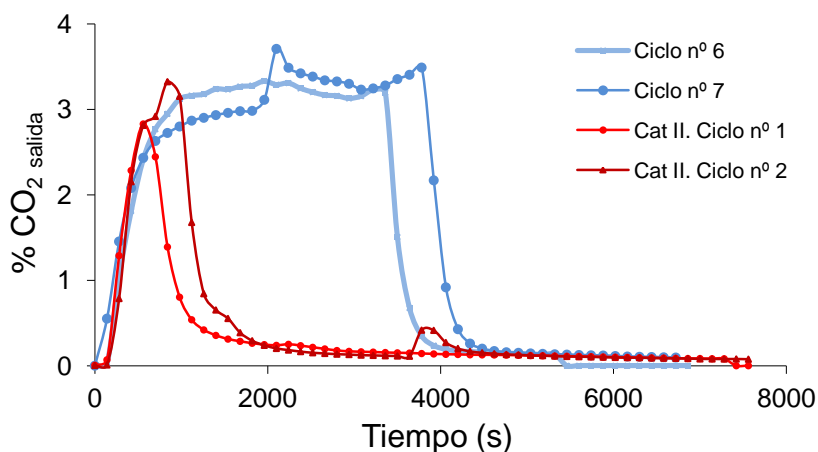
Observando la gráfica se determina que la  $u_{mf}$  es de  $0,16 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^2\text{s}$ , que comparado con el valor obtenido anteriormente ( $0,17 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^2\text{s}$ ) se puede asegurar que el comportamiento físico dentro del reactor va a ser muy similar, por lo que ambos podrían ser mezclados.

Tras comprobar que fluidodinámicamente ambos sólidos van a tener el mismo comportamiento fue necesario comprobar las propiedades catalíticas de este último. Para ello fue sometido a ciclos de reducción-reacción-regeneración tal y como se describen en el Anexo D, obteniéndose unos resultados catalíticos similares a los del catalizador sintetizado recientemente, tal y como se aprecia en las Figuras IV.6 y IV.7. En ambas se han incluido los ciclos 6 y 7 de reacción del catalizador sintetizado para tener una referencia visual a la hora de comparar las propiedades catalíticas de ambos sólidos.



**Figuras IV.6 y IV.7** Conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y selectividad a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en dos ciclos de estabilización para el catalizador recuperado. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;  $d_p=75-150\mu\text{m}$ ;  $W_{\text{cat nuevo}}=56,7\text{g}$ ;  $W_{\text{cat viejo}}=32,6\text{g}$ ;  $u_r=3$

Observando ambas figuras se puede asegurar que el comportamiento del catalizador recuperado ofrece unas propiedades catalíticas muy similares a las del catalizador nuevo. También es cierto que el primer ciclo de estabilización al que ha sido sometido ha arrojado unos resultados muy diferentes al segundo. Esto es debido a su inactividad, la cual provoca que los primeros resultados al someter a este catalizador a una etapa de reacción sean impredecibles. En cambio, el segundo ciclo sí ofrece unos resultados adecuados, mejorando incluso a los del catalizador de menor uso. Bajo esta afirmación se decidió mezclar y usar de manera indistinta ambos sólidos ya que, en ningún caso, esta mezcla iba a perjudicar al proceso de deshidrogenación. Así se logró disponer de mayor cantidad de catalizador con el cual trabajar en los sucesivos experimentos. Asimismo, también queda reflejada en la Figura IV.8 y en la Tabla IV.2 la etapa de regeneración de catalizador, registrando a través de la composición de CO<sub>2</sub> de los gases de salida de la combustión la cantidad de coque que se había formado durante la etapa de reacción.



**Figura IV.8** Comparativa de formación de coque en reacción por medida de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor entre los dos catalizadores empleados. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d<sub>p</sub>=75-150μm; W<sub>cat</sub> nuevo(azul)=56,7g; W<sub>cat</sub> viejo(rojo)=32,6g u<sub>r</sub>=3

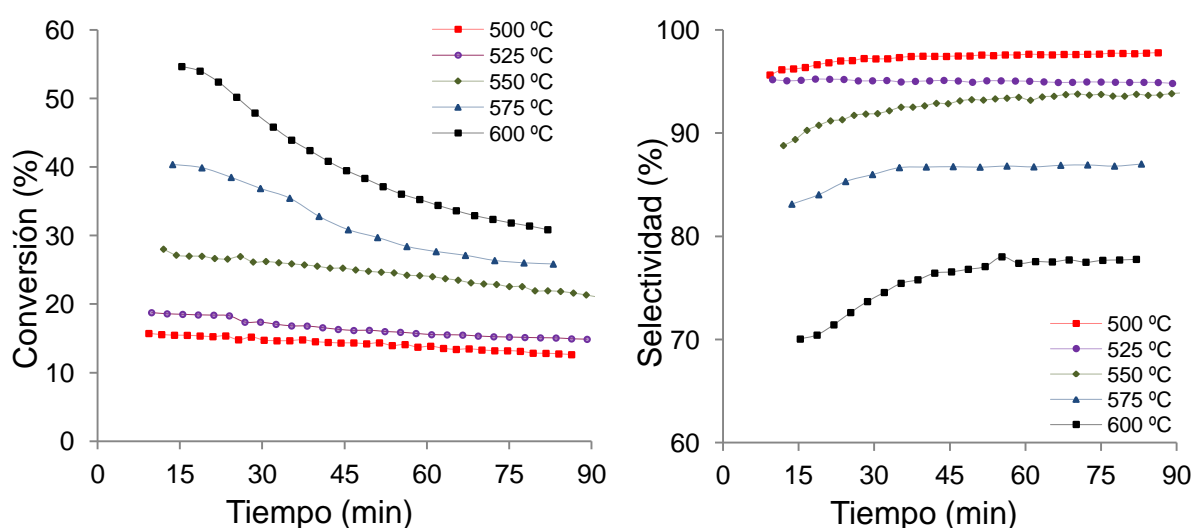
**Tabla IV.2.** Comparativa de coque formado en reacción en los ciclos de estabilización.

Nº Ciclo	Coque producido (g)	mg Coque / g Catalizador
5	0,31	5,58
6	0,16	2,80
7	0,18	3,22
Cat II. Ciclo nº 1	0,04	1,20
Cat II. Ciclo nº 2	0,05	1,62

De la Tabla IV.2 se puede obtener la conclusión de que cuanto más usado se encuentre el catalizador, éste posee una menor tendencia a la formación de coque, ya que el salto observado de formación de coque entre los ciclos de estabilización del catalizador nuevo y el del viejo es elevado. Este motivo sería otro por el cual fue recomendable mezclar ambos catalizadores, además de suponer una ganancia de tiempo y la posibilidad de disponer de una mayor reserva de catalizador totalmente “fresco” que permitiera resolver posibles problemas posteriores relativos a pérdidas de catalizador por elutriación, trasvase entre recipientes o causas similares.

#### IV.4) Reacción en un lecho fluidizado (RLF) convencional:

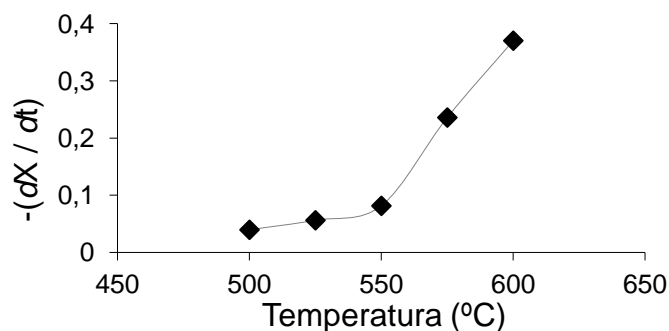
Se han realizado diferentes experimentos donde se ha estudiado la influencia de la temperatura en la reacción de deshidrogenación de propano (Figuras IV.9 y IV.10). Para cada uno de los experimentos se ha partido del catalizador una vez regenerado y reducido convenientemente (En el *Anexo F* se explica el tratamiento dado al catalizador entre 2 tandas de experimentos consecutivas), de forma que el punto de partida para cada uno de ellos es idéntico. Tal y como era esperado, una mayor temperatura favorece la obtención de mayores conversiones a costa de una menor selectividad hacia propileno al verse favorecidas otras reacciones secundarias como la de craqueo. Además se logra demostrar cómo trabajando en un reactor de lecho fluidizado convencional la reacción de deshidrogenación sólo puede llevarse a cabo de una forma discontinua o semi-continua.



**Figuras IV.9 y IV.10** Conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y selectividad a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en un RLF convencional para diferentes temperaturas. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d<sub>p</sub>=75-150μm; W<sub>cat</sub>=72,0g; u<sub>r</sub>=2,5; Q<sub>T,in</sub>=160mL<sub>STP</sub>/min C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i<sub>n</sub>=50%

La desactivación del catalizador por formación de coque es mucho más acusada cuanto mayor es la temperatura, ya que la caída de la pendiente de la conversión es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de reacción. 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. 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.

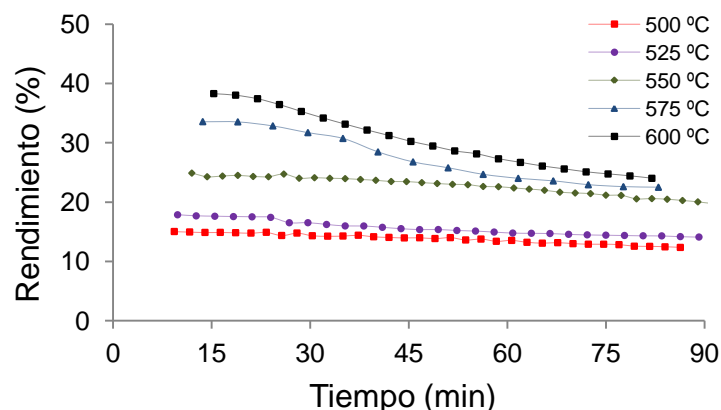
Así, bajo estos resultados es posible representar la pendiente de la conversión frente a la temperatura (Figura IV.11) y comprobar cómo va aumentando en los diferentes ensayos.



**Figura IV.11** Velocidad de pérdida de conversión de propano en 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, o lo que es lo mismo, el valor que toma la pendiente, cambiada de signo, en el ajuste lineal de todos los datos experimentales para cada reacción. Así, se puede observar como aumenta cuasi-exponencialmente la desactivación del catalizador por formación de coque frente al aumento de la temperatura de reacción.

Del compromiso entre conversión y selectividad se recoge el rendimiento global del proceso de producción de propileno (Figura IV.12), del cual se pueden extraer una serie de conclusiones similares a las dadas para la conversión de propano frente a la temperatura.



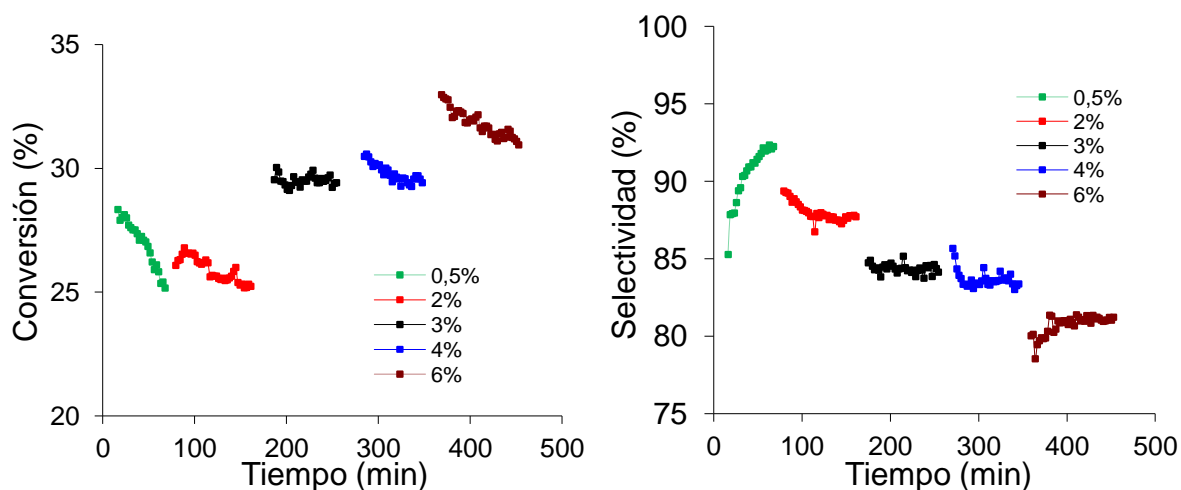
**Figura IV.12** Rendimiento a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> para la deshidrogenación de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en un RLF convencional para diferentes temperaturas. Mismas condiciones que en las Figuras IV.9 y IV.10

Se observa cómo la caída del rendimiento es mayor cuanto mayor es la temperatura de reacción. A partir de estos resultados se demuestra la imposibilidad de trabajar de forma continuada en el proceso, pues habrá un momento en el cual decaiga tanto el rendimiento que haya que detener la reacción para regenerar el catalizador.

#### IV.5) Reacción en el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ):

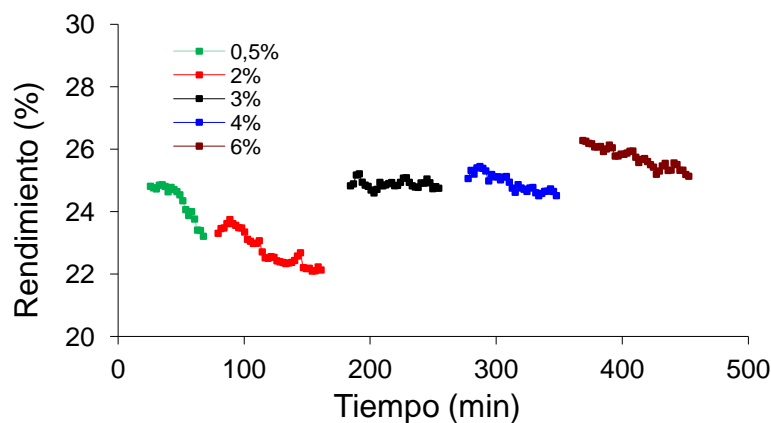
El punto de partida a la hora de operar en el RLFDZ reside en la gran ventaja que ofrece este tipo de reactor respecto a los convencionales al ser posible trabajar dentro de un mismo dispositivo físico con dos atmósferas diferentes, las cuales quedan conectadas entre sí por transferencia de sólido, permitiendo llevar a cabo en continuo procesos catalíticos heterogéneos que sufren problemas de desactivación del catalizador por deposición de coque.

Se realizaron numerosos experimentos con el objetivo de encontrar las condiciones idóneas para trabajar en continuo en la reacción de deshidrogenación de propano a diferentes temperaturas. Para las diferentes tandas experimentales se mantuvieron constantes todas condiciones de operación variando, únicamente, el porcentaje de oxígeno (sobre el caudal total de entrada al reactor) en la zona de regeneración. La primera tanda de experimentos se realizó a 550 °C empleando diferentes porcentajes de oxígeno comprendidos entre 0,5 y 6 %. Los resultados mostrados en las Figuras IV.13 y IV.14 demuestran que existe un porcentaje óptimo de oxígeno alimentado en la zona de regeneración que posibilita trabajar en continuo al no registrarse pérdida de actividad ni en términos de conversión ni de selectividad con el paso del tiempo, y por tanto, del rendimiento del proceso (Figura IV.15).



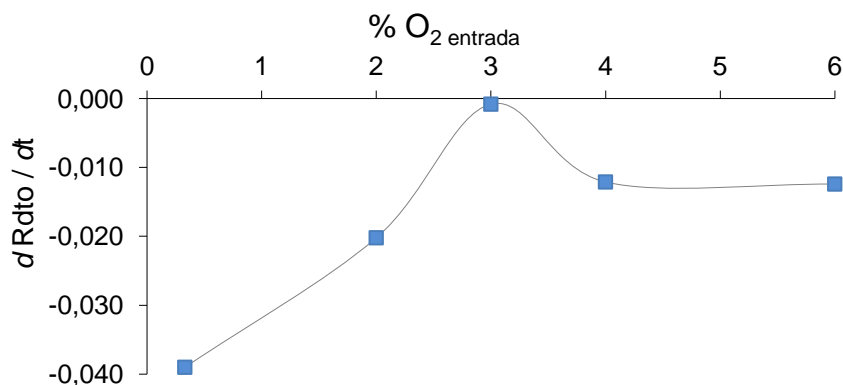
**Figuras IV.13 y IV.14** Conversión de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y selectividad a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en un RLFZ en función del %O<sub>2</sub> en regeneración. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; T=550°C; W<sub>cat</sub>=72,0g; u<sub>r reg</sub>=2,5; u<sub>r reacc</sub>=1,75; Q<sub>T,in</sub> =160mL<sub>STP</sub>/min; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, in=50%

De las representaciones se obtiene la conclusión de que trabajar con porcentajes de oxígeno menores al óptimo provoca una pérdida continuada de rendimiento por defecto de agente oxidante, mientras que trabajar con porcentajes superiores al óptimo conlleva tener exceso de oxígeno, provocando la oxidación del catalizador y la imposibilidad de reducción del mismo, perdiendo actividad de una forma continuada y, por lo tanto, produciéndose también una pérdida de rendimiento del proceso.



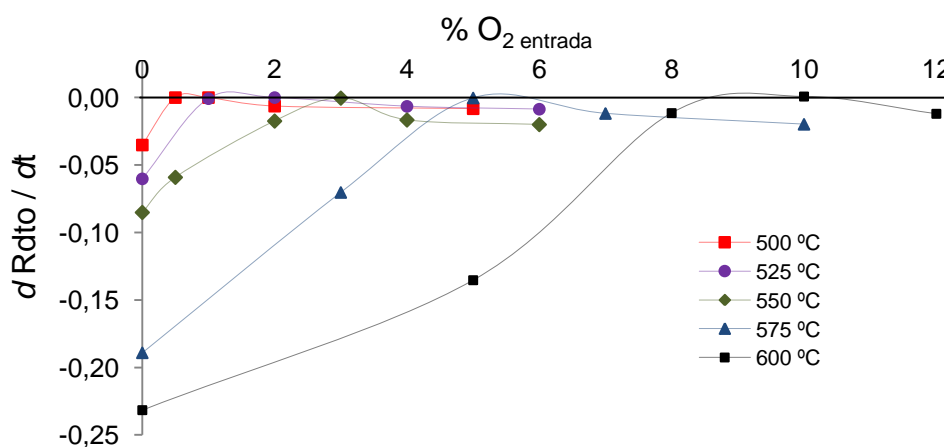
**Figura IV.15** Rendimiento a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> para la deshidrogenación de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en un RLFZ en función del %O<sub>2</sub> en regeneración. Mismas condiciones que en las Figuras IV.13 y IV.14

A partir de la gráfica de rendimiento es posible definir un nuevo parámetro,  $[d R_{dto} / dt]$ , referido a la variación del rendimiento con el paso del tiempo, o lo que es lo mismo, la pendiente que toma el ajuste lineal de cada serie de datos. Este parámetro establece el valor óptimo de porcentaje de oxígeno en la zona de regeneración cuando su valor es o está muy próximo a cero. Valores negativos del parámetro indican que hay una pérdida de rendimiento constante a lo largo del tiempo posibilitando, además, conocer si es por defecto de oxígeno (a la izquierda del óptimo) o por exceso de agente oxidante (derecha del óptimo). Así en la Figura IV.16 se puede observar como empleando un 3% de O<sub>2</sub> alimentado en la zona de regeneración se logra trabajar en continuo a lo largo del tiempo sin perder actividad, todo ello gracias al uso del RLFDZ.



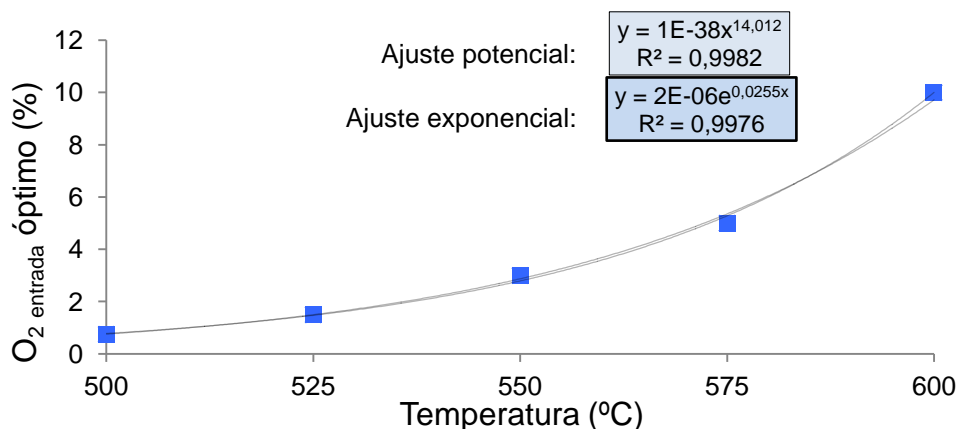
**Figura IV.16** Velocidad de disminución de rendimiento a propileno en un RLFDZ en función del %O<sub>2</sub> alimentado al reactor desde la zona de regeneración. Determinación del óptimo de %O<sub>2</sub>. T=550°C.

Con el objetivo de conocer las condiciones óptimas de operación a diferentes temperaturas para acoplar posteriormente las membranas al reactor multifuncional se realizaron series de ensayos similares a los expuestos para 550°C mediante los cuales se lograron encontrar los óptimos de oxígeno en la zona de regeneración para trabajar en continuo. En la Figura IV.17 se muestra el óptimo alcanzado para cada temperatura, mientras que en el *Anexo F: "Otras reacciones"* quedan expuestas todas las figuras necesarias para la determinación de los óptimos.



**Figura IV.17** Velocidad de disminución de rendimiento a propileno en un RLFDZ en función del %O<sub>2</sub> alimentado al reactor desde la zona de regeneración para diferentes temperaturas. Determinación del óptimo de %O<sub>2</sub> en regeneración. T=500-600°C.

De la Figura IV.17 se obtiene la conclusión de que cuanto mayor es la temperatura mayor será la necesidad de aporte de agente oxidante para mantener el proceso en un estado estacionario. Esto es debido a que a mayores temperaturas se favorecen las reacciones secundarias como la de craqueo térmico o la de formación de coque, provocando la desactivación del catalizador. Asimismo, en la Figura IV.18 se realiza la representación del óptimo de oxígeno en función de la temperatura.



**Figura IV.18** Óptimo de %O<sub>2</sub> en regeneración en un RLFZ en función de la temperatura. T=500-600°C. Mismas condiciones que las de las Figuras IV.9 y IV.10

La representación de la Figura IV.18 puede ajustarse tanto a una tendencia exponencial como a una potencial. Este tipo de gráficos nos indica que a partir de una cierta temperatura de reacción, un incremento de ésta lleva asociado un gran incremento en el caudal de oxígeno a introducir en la zona de regeneración para mantener activo el catalizador.

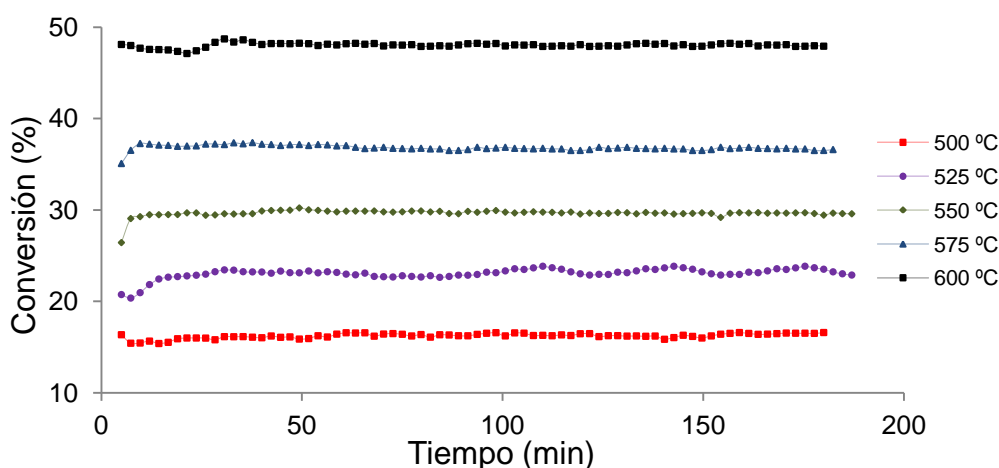
Si uno de los objetivos del presente proyecto fuera el de optimizar el proceso en términos económicos para obtener el máximo beneficio, empleando la Figura IV.18 se podría establecer, junto a otros parámetros que afectan a los beneficios y costes operativos, cuál sería la temperatura óptima de operación en el RLFZ.

Tras determinar los óptimos de oxígeno para la regeneración del catalizador en continuo, se realizaron una serie de experimentos donde se reprodujeron las condiciones óptimas de operación (Tabla IV.3). En las Figuras IV.19, IV.20 y IV.21 se aprecia como el RLFZ permite trabajar en continuo en un proceso que llevado a cabo en un RLF convencional (ver Figuras IV.9, IV.10 y IV.12) requiere una parada técnica para regenerar el catalizador, teniendo que trabajar en un proceso discontinuo. Además también queda demostrada la reproducibilidad del proceso al repetir la reacción bajo idénticas condiciones, obteniéndose resultados muy similares a los logrados para la determinación del porcentaje óptimo de oxígeno a diferentes temperaturas (ver Anexo F).

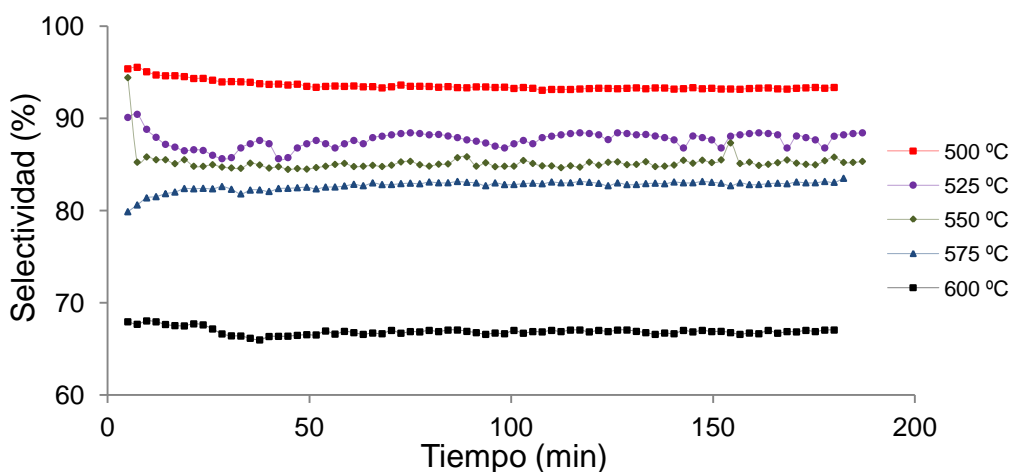
Tabla IV.3 Condiciones de operación para la deshidrogenación de propano

T <sup>a</sup> operación (°C)	% O <sub>2</sub> óptimo	u <sub>r,reg</sub>	u <sub>r,react</sub>	W <sub>cat</sub> /Q <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8,0</sub></sub> (kg·s/cm <sup>3</sup> ) <sub>STP</sub>
500	2			
525	3			
550	5	2,5	1,75	0,054
575	7			
600	10			

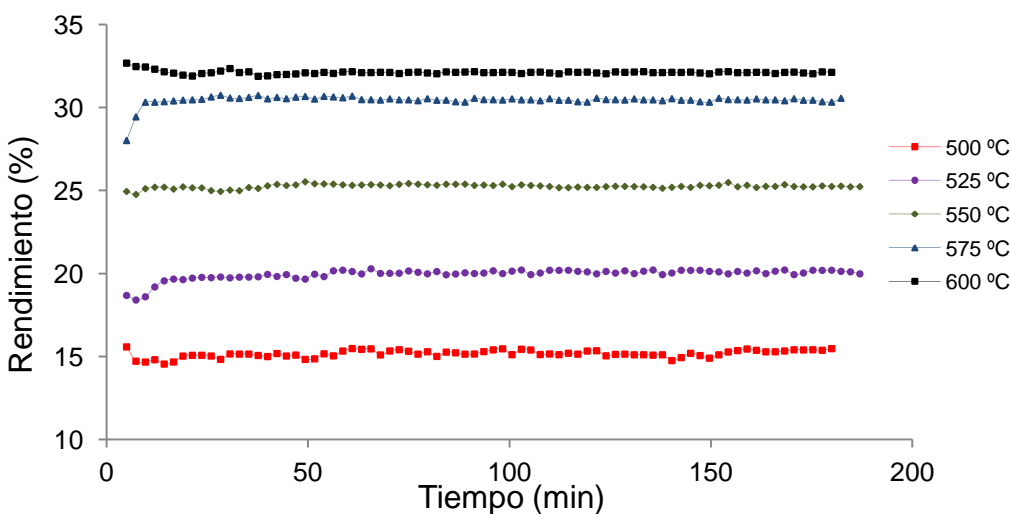




**Figura IV.19** Conversión de propano en un RLFZD en función de la temperatura. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; W<sub>cat</sub>=72,0g; u<sub>r,reg</sub>=2,5; u<sub>r,react</sub>=1,75; Q<sub>T,in</sub>=160mL<sub>STP</sub>/min; C<sub>3</sub>H<sub>8,in</sub>=50%; %O<sub>2,reg</sub>=óptimo (Tabla IV.3)



**Figura IV.20** Selectividad a propileno en un RLFZD en función de la temperatura. Mismas condiciones que en la Figura IV.18



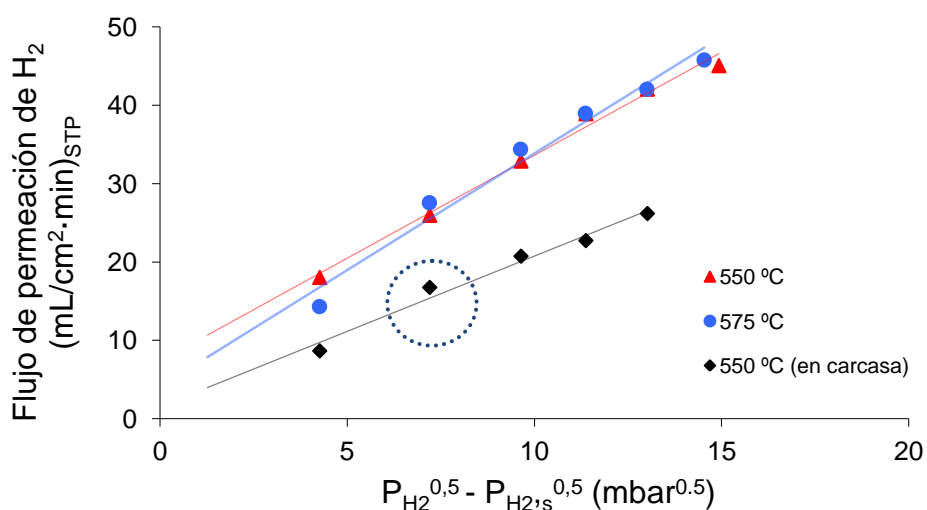
**Figura IV.21** Rendimiento a propileno para la deshidrogenación de propano en un RLFZD en función de la temperatura. Mismas condiciones que en la Figura IV.18

De las representaciones anteriores destaca cómo se obtiene un rendimiento mayor cuanto mayor es la temperatura de operación. En este sentido también destaca cómo alcanzada una determinada temperatura el incremento de rendimiento del proceso es cada vez menor. Asimismo, es necesario comentar que en un proceso de este tipo donde entran en juego reacciones secundarias, siempre resulta mucho más interesante obtener una elevada selectividad al producto deseado que una elevada conversión del reactivo de partida porque la fracción no reaccionada se puede recircular al proceso y, además, porque de este modo se obtendría un producto de elevada pureza en los gases de salida del reactor que requeriría, en caso de ser necesario, un menor esfuerzo en la etapa de separación posterior.

#### IV.6) Reacción en el reactor multifuncional con membrana permeoselectiva al H<sub>2</sub> (RLFDZ+M):

La incorporación de membranas de paladio al RLFDZ conlleva la retirada de uno de los productos de reacción, H<sub>2</sub>, lo cual posibilita un incremento del rendimiento del proceso al desplazarse el equilibrio termodinámico hacia la formación de productos. Bajo esta teoría (explicación detallada en el Anexo A: "Reactores de lecho fluidizado") se procedió a caracterizar las membranas a través de diferentes ensayos de permeación.

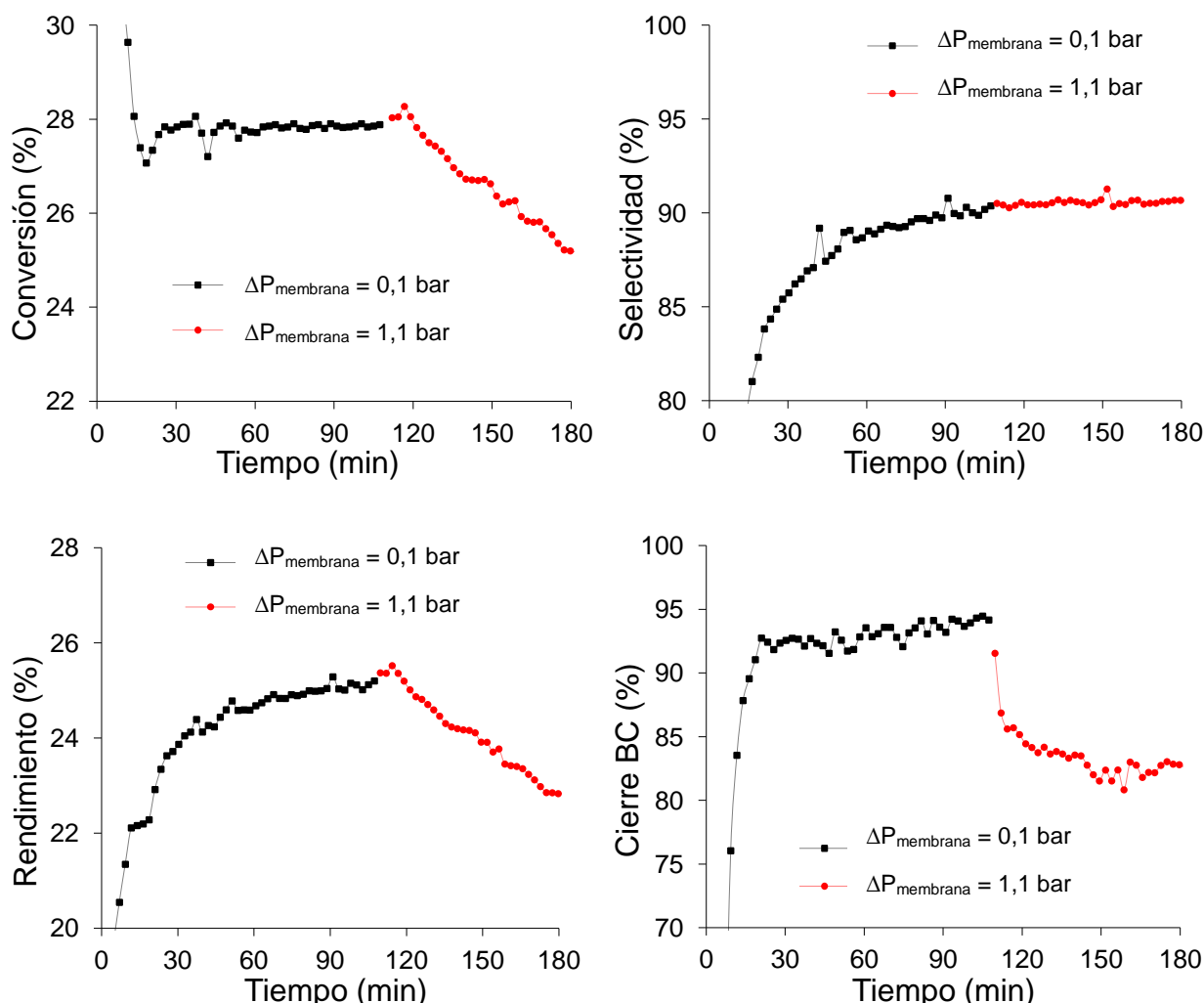
Las membranas suministradas por el *Departamento de Ingeniería química y Tecnología química del Imperial College de Londres (UK)*, presentaban defectos de producción que trataron de ser subsanados de la mejor forma posible (ver Anexo B). Con estas membranas modificadas se realizaron ensayos de permeación a 550°C y a 575°C, intervalo de temperatura óptimo para llevar a cabo la deshidrogenación de propano y límite operativo superior de las membranas, según el fabricante. En la figura IV.22 se recogen los diferentes ensayos de permeación sobre una membrana, así como el realizado una vez introducida ésta en la membrana de alúmina que actúa como carcasa protectora frente a abrasión de la capa de Pd en el lecho de reacción (el acoplamiento entre la membrana de fibra hueca y la membrana de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que actúa de carcasa protectora queda descrito en el Anexo B).



**Figura IV.22** Flujos de permeación de H<sub>2</sub> a través de las membranas de fibra hueca de Pd. Q<sub>in</sub>=200mL<sub>STP</sub>/min; Gas de dilución=Argon; P<sub>vacío</sub>=8mbar; A<sub>membrana Pd</sub>=0,32cm<sup>2</sup>; d<sub>poro carcasa</sub>=3μm.

Donde  $[P_{H_2}^{0,5} - P_{H_2,s}^{0,5}]$  representa la variación de presión parcial de hidrógeno a cada lado de la membrana. Se observa como la permeación a 550 y a 575°C es muy parecida, mientras que la incorporación de una “barrera” al paso de gas hasta la superficie del Pd provoca una disminución en el flujo total de permeación a través de la línea de vacío (véase *Anexo B*, Fig B.10). Esta barrera correspondería a una membrana de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de 3 $\mu\text{m}$  de diámetro de poro que protege la capa de Pd de las partículas de catalizador, las cuales pueden provocar el deterioro de la capa densa del metal. Con los experimentos realizados en el RLFDZ se estimó que la zona de trabajo de las membranas a 550°C iba a ser aproximadamente la que aparece de forma circular y punteada en la Figura IV.22. Según previsiones se iban a producir unos 25mL<sub>STP</sub> de hidrógeno en reacción, pudiéndose retirar unos 6-7mLSTP a través de la línea de vacío. Esto supondría una retirada del 25% del hidrógeno formado.

Tras acoplar el sistema membrana-carcasa al RLFDZ tal y como se ha descrito en el *Anexo B*, se realizó un ensayo a 550°C en las condiciones adoptadas anteriormente como óptimas. En las Figuras IV.23, IV.24, IV.25 y IV.26 se muestran los resultados obtenidos.

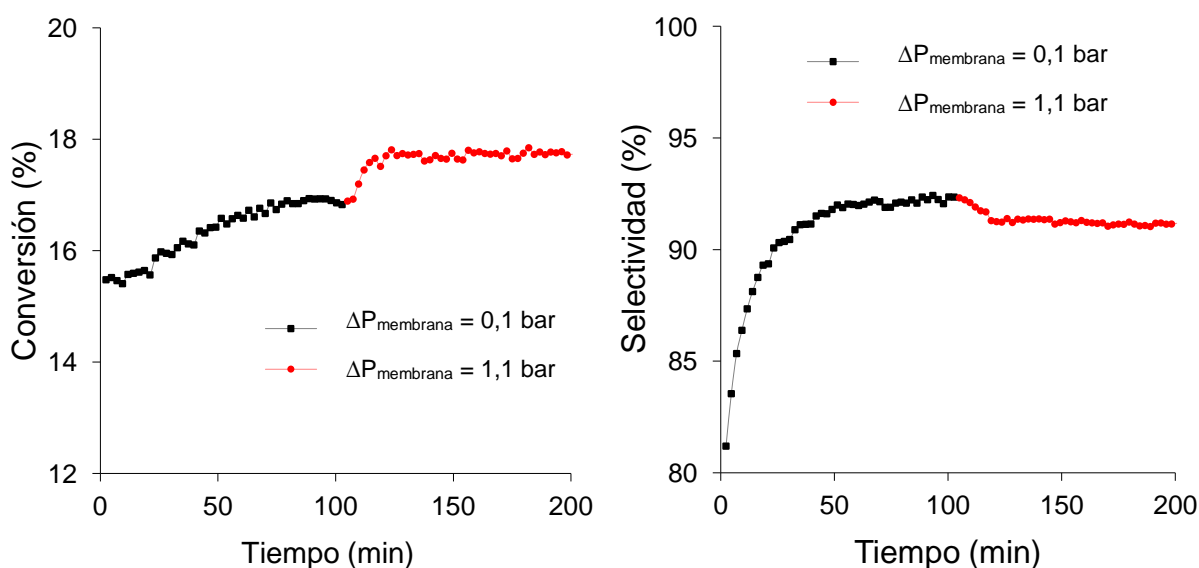


**Figuras IV.23, IV.24, IV.25 y IV.26** Conversión de propano, selectividad a propileno, rendimiento del proceso y balance al carbono para la reacción de deshidrogenación de propano para la obtención de propileno en el RLFDZ+M. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; W<sub>cat</sub>=72,0g; T=550°C; P<sub>vacio</sub>=8mbar; %O<sub>2,in</sub>=3,5; u<sub>r,reg</sub>=2,5; u<sub>r,react</sub>=1,75; C<sub>3</sub>H<sub>8,in</sub>=50%

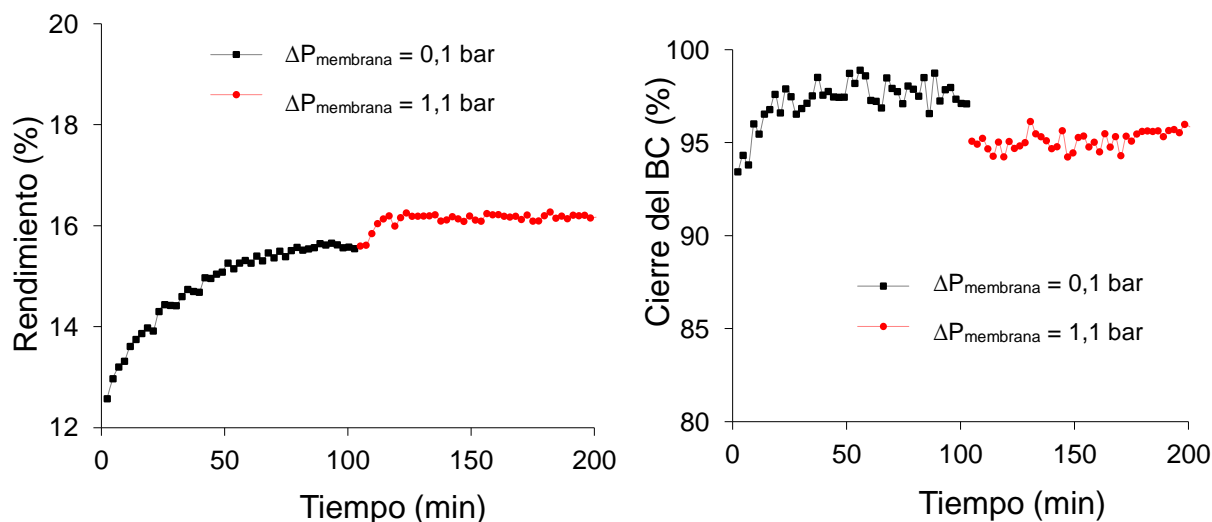
Se observa como la membrana no soporta temperaturas de 550°C en una atmósfera reactiva durante una larga exposición al aparecer agrietamientos en la capa de Pd. La caída registrada en el cierre del balance al carbono al activar la bomba de vacío es un claro indicativo de que están produciéndose fugas de hidrocarburos a través de la membrana. Otro factor que ha podido tener influencia directa en el deterioro de las membranas es el fuerte gradiente térmico al que deben ser sometidas para intentar repararlas (*Anexo B*).

Aún con todo se logra ver un pequeño efecto de incremento de conversión y rendimiento del proceso durante los primeros minutos del ensayo con la bomba de vacío conectada. Esto es debido a que el caudal retirado a través de la membrana tiene una composición elevada en hidrógeno. Además, se observa como el incremento de la conversión provoca una mayor tasa de formación de coque evidenciando que el oxígeno introducido desde la zona de regeneración es insuficiente para mantener la actividad del catalizador. Posteriormente se observa un acusado descenso en la conversión de propano a la salida del reactor debido a esta desactivación del catalizador por coque.

Para un nuevo ensayo se reparó otra membrana según el procedimiento descrito en el *Anexo B* para subsanar sus defectos de producción y se realizó la reacción de deshidrogenación a una temperatura de 500°C en sus condiciones óptimas (Tabla IV.3). Una reducción en la temperatura supone trabajar en unas condiciones más conservadoras para evitar el deterioro de la membrana a costa de un menor rendimiento global del proceso. Así, en las Figuras IV.27, IV.28, IV.29 y IV.30 se detallan los resultados obtenidos para dicho experimento.



**Figuras IV.27 y IV.28** Conversión de propano y selectividad a propileno para la reacción de deshidrogenación de propano para la obtención de propileno en el RLFZ+M. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; W<sub>cat</sub>=72,0g; T=500°C; P<sub>vacío</sub>=8mbar; %O<sub>2,in</sub>=0,75; u<sub>r,reg</sub>=2,5; u<sub>r,react</sub>=1,75; C<sub>3</sub>H<sub>8,in</sub>=50%

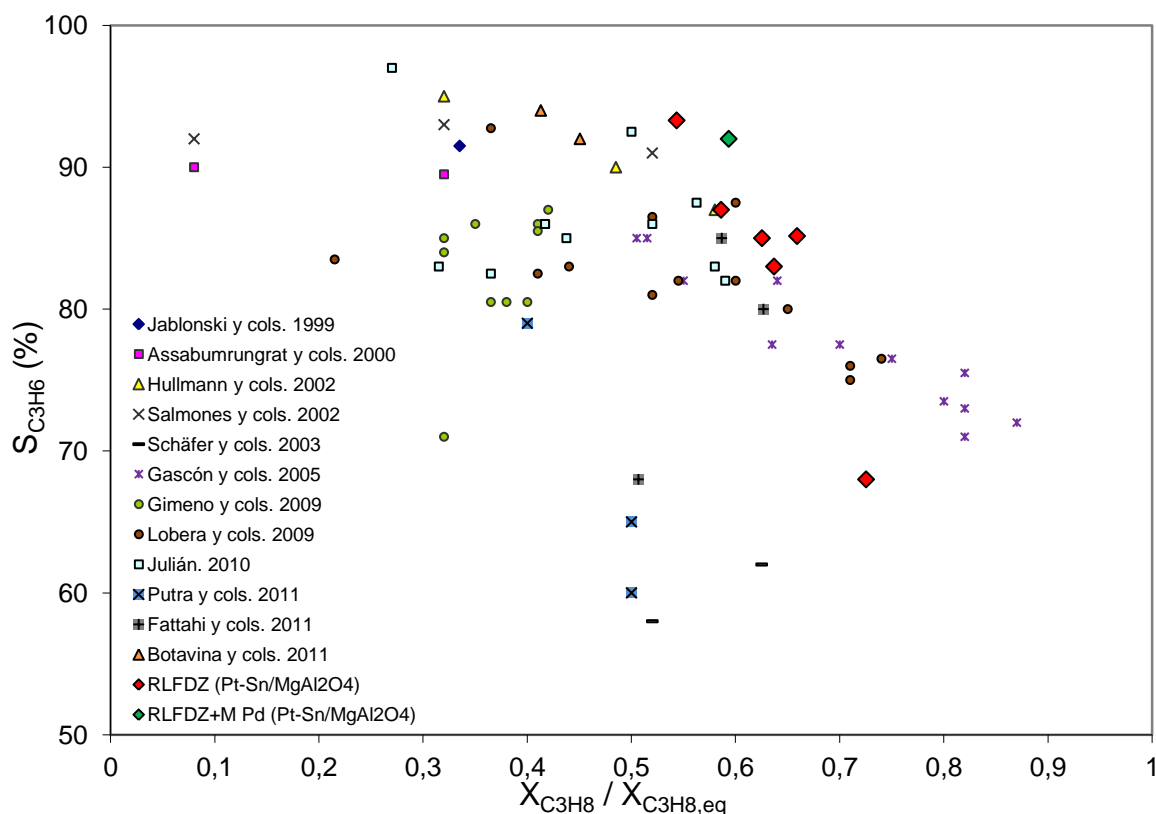


**Figuras, IV.29 y IV.30** Rendimiento del proceso y balance al carbono para la reacción de deshidrogenación de propano para la obtención de propileno en el RLFDZ+M. Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; W<sub>cat</sub>=72,0g; T=500°C; P<sub>vacío</sub>=8mbar; %O<sub>2,in</sub>=0,75; u<sub>r,reg</sub>=2,5; u<sub>r,react</sub>=1,75; C<sub>3</sub>H<sub>8,in</sub>=50%

Se observa como al generar una diferencia de presión en la línea de vacío se provoca la retirada parcial del H<sub>2</sub> formado como subproducto del propileno. Esta retirada conlleva un desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción hacia los productos al liberar presión (volumen) del reactor, cumpliendo así el principio de “*le Chatelier*”, de forma que haya una mayor conversión de propano a lo largo del lecho catalítico. Ésta conlleva una mayor generación de coque por reacciones secundarias, de forma que provoca la acumulación de materia carbonosa en el interior del reactor tal y como se aprecia en el cierre del BC. Al trabajar a 500°C la cantidad de oxígeno necesaria para mantener el proceso en continuo corresponde a una franja comprendida entre 0,5-1% del total de volumen de entrada al reactor (Figura IV.17 ó Figura F.4 del Anexo F) y es por ello que, aún aumentando la conversión, el oxígeno introducido (0,75%) es suficiente para oxidar el coque producido en exceso formándose una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor. Todo ello provoca una sensible disminución de la selectividad a propileno y que el cierre del BC vaya volviéndose a estabilizar en valores próximos a los obtenidos antes de conectar el vacío. Además se observa como globalmente el rendimiento del proceso ha aumentado y se ha mantenido constante a lo largo del tiempo.

#### IV.7) Comparativa de resultados con otros sistemas de reacción:

Para finalizar el presente capítulo se recogen en la Figura IV.31 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 en otros sistemas de reacción. Tanto catalizador, condiciones de operación y/o tipo de reactor son diferentes entre los resultados, de ahí que una comparativa directa llevara a 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.31** 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:

→ *Jablonski y cols. 1999* [20], experimentaron en un reactor de lecho fijo con una alimentación de propano en un sistema de pulsos discontinuos catalizado por PtGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

→ *Assabumrungrat y cols. 2000* [21], emplearon un micro-reactor alimentando una mezcla del 3% de propano en nitrógeno utilizando diferentes tipos de catalizador basados en Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (modificado con Sn y K).

→ *Hullmann y cols. 2002* [22], realizaron sus experimentos en un reactor de lecho fijo tubular co-alimentando propano e hidrógeno empleando Pt/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como sólido catalítico.

→ *Salmones y cols. 2002* [23], emplearon un reactor de lecho fijo con co-alimentación de H<sub>2</sub> empleando como catalizador el Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el mismo que el del presente proyecto.

→ *Schäfer y cols. 2003* [24], utilizaron dos tipos de reactores: uno de membrana y otro de lecho fijo, alimentando una proporción de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:N<sub>2</sub> de 3:2 y 1:1 respectivamente con un catalizador de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

→ *Gascón y cols. 2005* [3], comenzaron a utilizar el RLFZ soportando Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador.

→ *Gimeno y cols. 2009* [4], realizaron sus experimentos empleando dos tipos de reactores, el RLFZ con cambio de sección y el RLFZ+M permeoselectiva al hidrógeno. En ambos casos empleo Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador.

→ *Lobera y cols.* 2009 [25], emplearon también el RLFDZ pero en este caso con sección constante y un catalizador de Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

→ *Julián.* 2010 [7], experimentó con dos tipos de reactores: el RLFDZ y el RLFDZ+M permeoselectiva al hidrógeno empleando Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con tamaño de partícula de 160-250 $\mu$ m como catalizador.

→ *Putra y cols.* 2011 [26], emplearon un reactor de cuarzo de lecho fijo trabajando a 500°C y una alimentación con proporción C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub> = 3 empleando mezclas de V-Mo como catalizador soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

→ *Fattahi y cols.* 2011 [13], trabajaron en un reactor tubular de lecho fijo a 620°C añadiendo pequeñas proporciones de metanol en la alimentación (H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=0,8) empleando Pt-Sn/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador.

→ *Botavina y cols.* 2011 [27], emplearon un reactor de lecho fijo a 600°C probando diferentes composiciones de Cr catalítico soportado en SiO<sub>2</sub> y empleando una mezcla de alimentación C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 15:30:55.

Como se aprecia del gráfico anterior, los resultados obtenidos en los diferentes sistemas experimentales del presente proyecto muestran unos resultados muy satisfactorios, ya que se encuentran, en prácticamente todos los casos, por encima de la franja de tendencia en donde se sitúan los mejores. Además puede apreciarse como el sistema de RLFDZ+M supone un desplazamiento hacia la derecha del gráfico (mayores rendimientos) mejorando los resultados encontrados para el sistema de RLFDZ, situándose como el más próximo al vértice superior derecho del gráfico que correspondería al punto de óptimo funcionamiento del proceso.

Es destacable como el sistema de RLFDZ presenta unos resultados mucho mejores que aquellos sistemas donde se experimenta con lechos fijos (Jablonski [20], Assabumrungat [21], Hullmann [22], Salmones [23], Schäfer [24], Putra [26], Fattahi [13] o Botavina [27]). También mejoran los resultados ofrecidos por Gimeno [4], quien empleaba un soporte ácido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por Julián [7], que empleaba el mismo catalizador que en el presente proyecto pero con un tamaño de partícula mayor, donde ambos autores ensayaron con el RLFDZ. Por último, los resultados mostrados por Gascón [3] y Lobera [25] son en algunos casos muy similares a los encontrados en el presente proyecto, si bien es cierto que quedan ligeramente superados al emplear el catalizador soportado sobre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un tamaño pequeño de partícula.

Por último, pero no menos importante, cabría destacar cómo 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, que ya está incluida en dicho resultado de selectividad.

Los cálculos realizados para la obtención de los datos expuestos en el presente Capítulo quedan ejemplificados en el Anexo G, los cuales sólo pueden obtenerse tras una calibración previa de los equipos (las calibraciones pueden consultarse en el Anexo H).





## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE FUTURO

#### V.1) Conclusiones:

A lo largo de toda la parte experimental del presente proyecto se han ido obteniendo una serie de conclusiones que quedan plasmadas en los resultados experimentales y que se resumen a continuación:

a) La síntesis del catalizador (formación de la espinela de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y posterior impregnación secuencial de Sn y Pt) se ha realizado de forma correcta al observarse en el análisis XRD el gráfico característico de la espinela y en los ensayos BET cómo se ha reducido el volumen específico del sólido al impregnar los sólidos catalíticos sobre la espinela. Es por ello que el sólido catalítico ha presentado un buen comportamiento para la deshidrogenación de propano. Destaca la baja acidez del soporte, el cual provoca una menor desactivación del catalizador por deposición de coque sobre su superficie, además de su estabilidad y propiedades catalíticas de los componentes activos, permitiendo la reproducibilidad del proceso.

b) La reacción de deshidrogenación de propano en un RLF convencional sin aporte de oxígeno no permite obtener unos resultados estables con el paso del tiempo, siendo un reactor de trabajo discontinuo. Esto es consecuencia de las reacciones de craqueo térmico y de formación de coque, que provocan la deposición de materia carbonosa sobre el catalizador inhibiendo su capacidad para deshidrogenar el alcano. Además se ha evidenciado la elevada influencia que posee la temperatura en dicha desactivación. Así, un aumento de la temperatura provoca un aumento en la tasa de reacción hacia craqueo y formación de coque, y por tanto, una mayor inhibición del catalizador registrándose una tendencia próxima a una exponencial en dicho fenómeno.

c) Trabajando en un RLFDZ se consigue estabilizar el proceso debido a la regeneración in-situ del catalizador durante la reacción. La existencia de dos atmósferas dentro del mismo dispositivo permite optimizar el aporte de oxígeno necesario en la zona de regeneración para mantener estable la composición de los gases de salida del reactor. Se ha logrado estabilizar la reacción en el intervalo de temperaturas de 500 a 600°C, observándose la necesidad de un mayor aporte de oxígeno cuanto mayor es la temperatura de reacción. Además, la combustión del coque en la zona de regeneración aporta calor al sistema, de modo que se disminuye el consumo energético del proceso llegando a situarse cercano a un régimen autotérmico (Balance energético en el *Anexo I*).

d) Las membranas suministradas por el “*Imperial College of London*” presentaban una serie de deficiencias: todas ellas venían mal selladas por lo que existían fugas de todo tipo de gases, es decir, no presentaban permeación selectiva, su resistencia mecánica era muy pequeña (muy frágiles) y su resistencia química era escasa ya que la capa de Pd tendía a quebrarse al ser expuesta a las condiciones de operación. Sólo a 500°C se puede trabajar con ellas en una atmósfera reactiva a costa de obtener un caudal pequeño de permeación a través de la capa de Pd.

e) El RLFDZ+M permite la obtención de un mayor rendimiento del proceso en la deshidrogenación de propano a 500°C en un régimen de producción estable. La retirada de un producto de la reacción como el H<sub>2</sub> provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la

formación de productos. Así se obtiene una mayor conversión de propano, permitiendo aumentar el caudal de propileno a la salida del sistema, es decir, su producción.

f) Los resultados obtenidos para la producción de propileno con el sistema experimental propuesto en el presente proyecto se colocan como los mejores entre los reportados hasta el momento en términos de productividad en comparación con otros sistemas experimentales. Únicamente los sistemas en los que se trabaja con RLF<sub>DZ</sub> obtienen resultados comparables.

Pese a los problemas que han ido apareciendo se han alcanzado los objetivos propuestos al principio del presente proyecto: sintetizar el catalizador y caracterizarlo, llevar a cabo la reacción de deshidrogenación en un RLF convencional, emplear posteriormente el RLF<sub>DZ</sub> y optimizarlo (temperatura, agente oxidante, etc), caracterizar las membranas, diseñar el RLF<sub>DZ</sub>+M y trabajar en él y por último, realizar una comparativa bibliográfica con otros resultados reportados para la deshidrogenación de propano con diversos sistemas.

He de decir que durante la elaboración del Proyecto Fin de Carrera han ido surgiendo complicaciones que me han ayudado a saber afrontar situaciones difíciles, aumentando mi capacidad de raciocinio que no sólo podré aplicar en un futuro a mi vida laboral, sino también en la personal. Las horas transcurridas en el laboratorio suponen también la adquisición de un mayor conocimiento en la labor investigadora, si bien el valor añadido del que más satisfecho me siento es el de haberme rodeado de personas de tanto conocimiento y a los cuales agradezco enormemente su tiempo, dedicación y comprensión.

#### V.2) Propuestas de futuro:

Si bien es cierto que en el presente proyecto se han ido corrigiendo todos los problemas que habían aparecido en los estudios precedentes tales como geometría del reactor, tipo de catalizador o tamaño de partícula del mismo, han ido surgiendo otra serie de inconvenientes que sería necesario revisar para un futuro estudio relacionado con la deshidrogenación de propano. A continuación se detallan cuáles han sido esos problemas y sus posibles soluciones:

a) La varilla distribuidora permitía regular la altura de entrada de propano al sistema, pero no era más que una varilla de cuarzo acabada con perforaciones asimétricas que permitían la salida del gas. Esto podía provocar una distribución poco uniforme a través del lecho, por lo que podría ser más idóneo sustituir esa terminación por una placa porosa, tal y como ocurre en la entrada en la zona de regeneración.

b) Respecto a las membranas habría que incorporar unas con mayor resistencia tanto mecánica como química y que no presenten defectos de producción. Además, sería deseable que la capa de Pd viniera recubierta por algún material permeable con elevada resistencia a la fricción de forma que pudiera ser introducida dentro del lecho catalítico sin ser quebrada. Así sería posible disponer de un mayor espacio físico dentro del reactor incrementando la altura del lecho.

c) Por último destacar que es posible llevar a cabo este proceso en una planta piloto de mayor escala si sólo se emplease el RLF<sub>DZ</sub>, ya que podría ser optimizado y trabajar en él en continuo. Además, incluso podría llegarse a mejorar el rendimiento global que hoy en día se alcanza en la industria química. Por el contrario, el elevado coste del Pd resultaría

un factor limitante a la hora de implantar las membranas al RLFDZ en un proceso a mayor escala, ya que sería necesario contar con una fuente de financiación importante, además de poseer un mayor conocimiento en el comportamiento del sistema ante la retirada de H<sub>2</sub> de la zona de reacción.

Para sintetizar las conclusiones y propuestas de futuro surgidas durante el proyecto, se recoge en la Tabla V.1 un cuadro resumen con todos los conceptos mencionados en el presente Capítulo.

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

<b>CONCLUSIONES</b>	
<i>Catalizador: Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	-Comportamiento idóneo para la deshidrogenación de propano, baja acidez y estabilidad catalítica.
<i>Reacción en un RLF convencional</i>	-Problemas de desactivación de catalizador por coque. -A mayor temperatura mayor desactivación. -Imposibilidad de trabajar en continuo.
<i>Reacción en el RLFDZ</i>	-Posibilidad de trabajar con dos atmósferas diferentes y regeneración in-situ. -Mayor cantidad de oxígeno necesaria cuanto mayor es la temperatura de reacción. -Estabilidad del proceso, permitiendo el trabajo en continuo -Permite un ahorro energético en el proceso
<i>Membranas de Pd</i>	-Con defectos de producción. -Baja resistencia mecánica y química. -Posibilidad de retirada selectiva de H <sub>2</sub> .
<i>Reacción en el RLFDZ+M</i>	-Limitación de la temperatura de reacción a 500°C. -Desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia los productos. -Mayor conversión de propano, rendimiento global del proceso y producción de propileno. -Estabilidad de los resultados debido a las dos zonas.
<i>Comparativa bibliográfica de resultados</i>	-Resultados muy satisfactorios, al ser los mejores reportados hasta la fecha. -Prestaciones del RLFDZ muy por encima de los reactores de lecho fijo para esta reacción.
<b>PROPUESTAS DE FUTURO</b>	
<i>El reactor</i>	-Mejora en la distribución de propano en la zona de reacción.
<i>Las membranas</i>	-Mejorar su resistencia mecánica y química. -Aumentar su temperatura de trabajo. -Optimización de su volumen para trabajar con un mayor espacio físico del reactor.
<i>Escalado</i>	-Posibilidad de escalado del RLFDZ a planta piloto. -Elevado coste del Pd y poco conocimiento del reactor de membrana para escalar el RLFDZ+M



## NOMENCLATURA

$\theta$	Ángulo de difracción [°]
$\alpha_{H_2/N_2}$	Selectividad a la permeación de hidrógeno vs. nitrógeno [-]
$A_{membrana}$	Superficie de la capa de Pd de la membrana [cm <sup>2</sup> ]
$Ar$	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 ( $\mu m$ )
$d_{poro}$	Diámetro de poro (nm)
$d_{p, prom}$	Diámetro de partícula promedio ( $\mu m$ )
$dR_{dto} / dt$	Variación del rendimiento de una reacción frente al tiempo
$dX / dt$	Variación de la conversión de una reacción frente al tiempo
$\Delta H^\circ_{298K}$	Entalpía estándar de reacción [kJ/mol]
$\Delta P_{lecho}$	Caída de presión en el lecho de catalizador [cm.c.a.]
$\Delta P_{H_2}$	Diferencia de presiones parciales de H <sub>2</sub> 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]
$\epsilon_b$	Porosidad del lecho [-]
$\epsilon_{mf}$	Porosidad del lecho en estado de mínima fluidización [-]
$F_{C_3H_8, 0}$	Caudal volumétrico de propano alimentado al reactor [cm <sup>3</sup> /min]
$F_{is}$	Caudal volumétrico de componente i a la salida [cm <sup>3</sup> /min]
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
$FP_{H_2}$	Flujo de permeación de hidrógeno [ml/cm <sup>2</sup> ·min]
g	Constante de aceleración de la gravedad [m/s <sup>2</sup> ]
k	Constante de proporcionalidad [uds.]
L	Longitud total [cm]
$\lambda$	Longitud de onda [Å]
$M_i$	Peso molecular del componente i [g/mol]
$m_i$	Masa del componente i [g]
$\mu$	Viscosidad del fluido [Pa·s]
$\mu_{susp}$	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 <sub>STP</sub> /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]
$Q_{T,in}$	Caudal volumétrico total de alimentación [mL <sub>STP</sub> /min]
$R_{C_3H_6}$	Rendimiento a propileno (%)
$Re_{mf}$	Número adimensional Reynolds de mínima fluidización [-]
$Re_p$	Número de Reynolds de partícula [-]
RLF	Reactor de lecho fluidizado
RLFC	Reactor de lecho fluidizado circulante
RLFCI	Reactor de lecho fluidizado con circulación interna
RLFDZ	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas
RLFDZ+M	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membrana
$\rho$	Densidad del fluido [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	Densidad del sólido [kg/m <sup>3</sup> ]
$S_{C_3H_6/C_3H_8}$	Selectividad a propileno respecto al propano [%]
SEM	Microscopía electrónica de barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
$S_g$	Superficie específica [m <sup>2</sup> /g]
$S_{lecho}$	Sección transversal del lecho [cm <sup>2</sup> ]
STP	Condiciones estándar ( <i>Standard Temperature-Pressure</i> )
T	Temperatura del lecho de reacción [°C]
Tr	Temperatura de reacción [°C]
$T_{columna}$	Temperatura de la columna del cromatógrafo [°C]
$T_{fus,esmalte}$	Temperatura de fusión para el esmalte cerámico [°C]
$T_{inyección}$	Temperatura de inyección de muestra al cromatógrafo [°C]
TCD	Detector cromatográfico por conductividad térmica
$t_{análisis}$	Tiempo de análisis de muestra en el cromatógrafo [s]
$t_{inyección}$	Tiempo de inyección de muestra al cromatógrafo [ms]
$t_{retención}$	Tiempo que tarda la muestra en atravesar la columna [s]
u.a.	Unidades arbitrarias
$u_{Ar}$	Velocidad superficial del gas argon en el lecho [cm <sup>3</sup> <sub>STP</sub> /cm <sup>2</sup> s]
$u_{mf}$	Velocidad de mínima fluidización [cm <sup>3</sup> <sub>STP</sub> /cm <sup>2</sup> s]
$u_{mf,exp}$	Vel. de mínima fluidización calculada experimentalmente [cm/s]
$u_{mf,teor}$	Vel. de mínima fluidización (ensayo de fluidización) [cm/s]
$u_r$	Velocidad reducida ( $u_{r,i} = u_{gas,i}/u_{mf,i}$ ) [-]
$u_{r,react}$	Velocidad reducida en la zona de reacción [-]
$u_{r,reg}$	Velocidad reducida en la zona de regeneración [-]
$u_o$	Velocidad superficial inicial [cm/s]
$V_{humedad\ incipiente}$	Volumen de disolución a humedad incipiente [ml]
$W_{cat}$	Peso de catalizador [g]
$W_{cat,react}$	Peso de catalizador en la zona de reacción [g]
$W_{cat,reg}$	Peso de catalizador en la zona de regeneración [g]
$X_{C_3H_8}$	Conversión de propano [-]
$X_{C_3H_8,eq}$	Conversión de propano en equilibrio termodinámico [-]
XRD	Análisis por difracción de rayos X ( <i>X-Ray Diffraction</i> )
$\chi_i$	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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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] <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076456/propylene/process.html> (ICIS, "Propylene Production and Manufacturing Process", 2010)
- [9] [www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/436.0000/](http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/436.0000/) (SRI consulting, "Propylene", August 2011)
- [10] 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.
- [11] A. A. Lemonidou y M. Machli. "Oxidative dehydrogenation of propane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO/TiO<sub>2</sub> catalyst. Effect of reactants contact mode", *Catalysis Today* 127 (2007). Págs, 132-138.
- [12] Ejiro Gbenedio, Zhentao Wu, Irfan Hatim, Benjamin F.K. Kingsbury y K. Li. "A multifunctional Pd/alumina hollow fibre membrane reactor for propane dehydrogenation", *Catalysis Today* 156 (2010). Págs, 93-99.
- [13] M. Fattahi, F. Khorasheha, S. Sahebdehfar, F. Tahriri Zangenehb, K. Ganji y M. Saeezad. "The effect of oxygenate additives on the performance of Pt–Sn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the propane dehydrogenation process", *Scientia iranica, Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering* (2011). Doi:10.1016/j.scient.2011.08.015
- [14] Q. Li, Z. Sui, X. Zhoua y D. Chen. "Kinetics of propane dehydrogenation over Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Applied Catalysis: General* 398 (2011). Págs, 18-26.
- [15] A. Farjoo, F. Khorasheha, S. Niknaddafa y M. Soltani. "Kinetic modeling of side reactions in propane dehydrogenation over Pt–Sn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Scientia Iranica C* (2011) 18 (3). Págs, 458–464.

- [16] <http://www.science.cmu.ac.th/department/ic/document/pic/dc5.pdf>  
(Oleflex<sup>TM</sup> Process for Propylene Production)
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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
- [20] E.L. Jablonski, A.A. Castro, O.A. Scelza y S.R. de Miguel. "Effect of Ga addition to Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the activity, selectivity and deactivation in the propane dehydrogenation", *Applied Catalysis A: General* 183 (1999). Págs 189-198.
- [21] S. Assabumrungrat, W. Jhoraleecharnchai, P. Praserttham y S. Goto. "Kinetics for dehydrogenation of propane on Pt-Sn-K/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Journal of Chemical Engineering of Japan* 33 (2000). Págs, 529-532.
- [22] 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.
- [23] J. Salmones, J. A. Wang, J. A. Galicia y G. Aguilar-Rios. "H<sub>2</sub> 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.
- [24] R. Schäfer, M. Noacka, P. Kölsch, M. Stöhr y J. Caro. "Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane", *Catalysis Today* 82 (2003). Págs, 15-23.
- [25] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Applied Catalysis A: General* 349 (2008). Págs, 156-164.
- [26] M. D. Putra, S. M. Al-Zahrani y A. E. Abasaeed. "Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Sr-V-Mo catalysts", *Catalysis Communications* 14 (2011). Págs, 107-110.
- [27] M.A. Botavina, C. Evangelisti, Yu.A. Agafonov, N.A. Gaidai, N. Panziera, A.L. Lapidus y G. Martra. "CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 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.
- [28] D. Kunii y O. Levenspiel. "Fluidization Engineering", *Butterworth-Heinemann*, Boston, 1991. Chapter 1, Págs.1-13.
- [29] J.R. Grace, B. Leckner, J. Zhu y Y. Cheng. "Fluidized beds. *Multiphase Flow Handbook*, 5, 2006, Págs.1-93.
- [30] D. Geldart. "Gas fluidization Technology", Chichester, *Wiley & Sons*, 1986.
- [31] M. Kwauk. "Fluidization: Idealized and bubbleless, with applications", *Science Press*, Beijing, 1992.



- [32] J.F. Davidson, R. Clift y D. Harrison. "Fluidization", *Academic Press*, 2, 1985.
- [33] Y.X. Song. "Applying the principles learned from the nature (Tian-Cong-Kai-Wu)", *Book Bureau*, 1959.
- [34] 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.
- [35] D. Kunii y O. Levenspiel. "Fluidization Engineering", *Butterworth-Heinemann*, Boston, 1991. Chapter 2, Págs.15-59.
- [36] W.R. Knox, P.D. Montgomery y R.N. Moore. "Production of stilbene and styrene", *Patente EE.UU.* 3965206, 1976.
- [37] 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.
- [38] J.L. Callahan, H.F. Hardman y E.C. Milberger. "Reactor for contacting gases and a particulate solid". *Patente EE.UU.* 4152393, 1979.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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*, 58, (2003). Págs, 4619-4627.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler y M.P. Gimeno, "Reactor de lecho fluidizado de dos zonas," *Patente PCT/ES2009/070241*.
- [46] F. Galluci, A. Basile y F.I. Hai. "Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection", *John Wiley & Sons*, Chapter 1, 2011.
- [47] A. Basile, F. Galluci y S. Tosti. "Synthesis, characterization, and applications of palladium membranes", *Membrane Science and Technology*, Volume 13. Elsevier, Chapter 8, 2008.
- [48] B.F.K. Kingsbury y K. Li. "A morphological study of ceramic hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science* 328 (2009). Págs, 134–140.
- [49] 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.

- [50] 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
- [51] 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.
- [52] S.N. Paglieri y J.D. Way. "Innovations in palladium membrane research", *Separation and Purification Methods* 31 (2002). Págs, 1-169.
- [53] F. A. Lowenheim. "Modern Electroplating". John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [54] M.A. Rahman, F.R. García-García, M.D. Irfan Hatim, B.F.K. Kingsbury y K. Li. "Development of a catalytic hollow fibre membrane micro-reactor for high purity H<sub>2</sub> production", *Journal of Membrane Science* 368 (2011). Págs, 116–123.



