



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

USO DE VARIAS MEMBRANAS EN LA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO EN UN REACTOR RLFDZ+MB

Proyecto Fin de Carrera
INGENIERÍA QUÍMICA

Autor

Hector Montesinos Tomey

Director

Ignacio Julián Burillo

Ponente

Javier Herguido Huerta

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2013



CREG
Catalysis, Molecular Separations
and Reactor Engineering Group



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

Agradecido a *Nacho* por su dedicación, por ser mi gran mentor y mejor director.

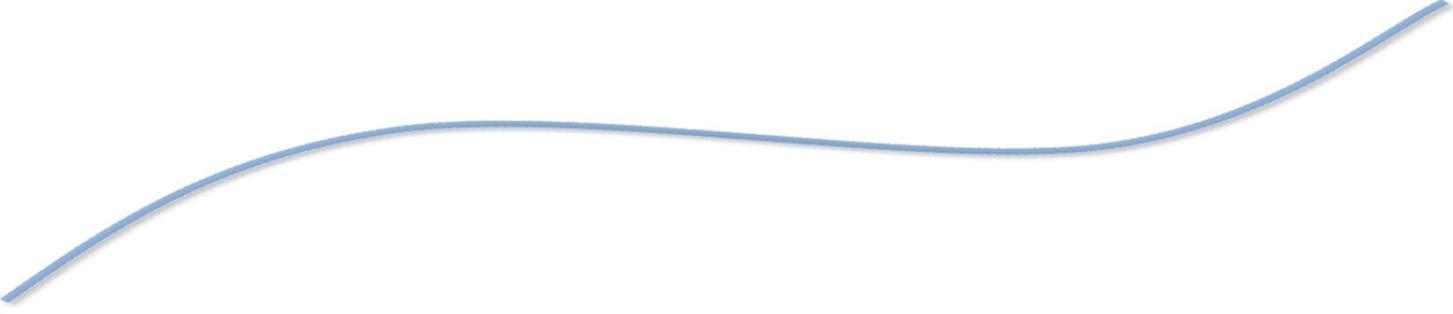
Agradecido a *Javi* y a *Miguel* por brindarme la oportunidad de este proyecto y aportarme su experiencia y sabiduría.

Agradecido a *Miriam, Javi y Lis* por su ayuda desinteresada, su tiempo y sus valiosos consejos.

Agradecido a *mis compañeros del CREG* por su apoyo y ánimo.

Agradecido a todos *mis compañeros de Ingeniería Química* que me ayudaron a conseguir este objetivo.

Agradecido a *Torrero Chaflán* por su incalculable apoyo, os quiero.



Eternamente Agradecido a *mi Familia*.

USO DE VARIAS MEMBRANAS EN LA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO EN UN REACTOR RLFZ+MB.

Resumen

El propileno es una olefina con múltiples usos entre los que se encuentran la industria petroquímica (como aditivo en gasolinas) y la industria química (en polimerización). Actualmente es muy demandado en la industria por lo que la optimización de su producción en los distintos procesos (entre ellos la deshidrogenación de propano) es un punto crucial.

La reacción sometida a estudio es una reacción gas-sólido catalítica cuyas limitaciones residen principalmente en su elevada endotermicidad, la restricción del equilibrio termodinámico, y la existencia de reacciones paralelas que merman la selectividad a propileno. Es por ello, que se han llevado a cabo estudios con el fin de solventar estas dificultades, mejorando catalizadores, desarrollando nuevos reactores y optimizando condiciones del proceso.

El uso de temperaturas elevadas, necesarias para obtener una conversión significativa del propano, provoca que entre las reacciones paralelas aparezca la formación de coque que se deposita en el catalizador desactivándolo. En el presente proyecto se utiliza un catalizador de Pt-Sn selectivo a deshidrogenación de alcanos, soportado sobre $MgAl_2O_4$, en lugar de sobre la habitual Al_2O_3 , para minimizar la tasa de deposición de coque.

El hecho de utilizar un reactor de lecho fluidizado convencional (objeto también del presente estudio) no permite la regeneración del catalizador, lo que provoca que la conversión de propano disminuya considerablemente a lo largo del tiempo reduciendo la producción de propileno.

De ahí que se haya optado por el uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFZ patentado por la Universidad de Zaragoza en 2008) en el que simultáneamente se llevan a cabo la reacción y la regeneración del catalizador en continuo y en un mismo lecho fluidizado, aumentando el rendimiento global de producción de propileno.

Para desplazar el equilibrio de reacción hacia una mayor producción de propileno, se han añadido al reactor dos membranas de aleación Pd/Ag permeoselectivas al hidrógeno. Estas membranas han sido sometidas a distintos ensayos de permeación, a fin de obtener datos de caudal de hidrógeno permeado a su través en distintas condiciones.

Con todo ello se pretende estudiar los factores que afectan al funcionamiento del reactor en esta nueva configuración, entre los que destacarán la rápida desactivación del catalizador por la mayor retirada de hidrógeno a través de las membranas y cómo afecta todo ello al rendimiento de producción de propileno.

TABLA DE CONTENIDOS

Memoria

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Introducción y Objetivos..... | 3 |
| 1.1 | Introducción..... | 3 |
| 1.2 | Objetivos..... | 3 |
| 2 | Antecedentes | 5 |
| 3 | Procedimiento Experimental..... | 9 |
| 3.1 | Montaje de la instalación..... | 9 |
| 3.2 | Caracterización del catalizador..... | 11 |
| 3.3 | Permeación de las membranas..... | 11 |
| 3.4 | Reacción de deshidrogenación de propano..... | 12 |
| 4 | Resultados y Discusión..... | 15 |
| 4.1 | Caracterización del catalizador..... | 15 |
| 4.2 | Reacción en lecho convencional..... | 16 |
| 4.3 | Ensayos de permeación..... | 18 |
| 4.4 | Ensayos en RLFZ sin permeación..... | 21 |
| 4.5 | Ensayos en RLFZ+MB..... | 21 |
| 4.6 | Ensayos en RLFZ+MB con regulación de presión de vacío..... | 23 |
| 4.7 | Resistencia mecánica de las membranas..... | 26 |
| 4.8 | Comparativa de resultados frente a otros trabajos previos..... | 26 |
| 5 | Conclusiones | 27 |
| 5.1 | Conclusiones..... | 27 |
| 5.2 | Propuestas de futuro..... | 27 |
| | Nomenclatura..... | 29 |
| | Bibliografía..... | 31 |

TABLA DE CONTENIDOS

Anexos

| | |
|---|----|
| Anexo A. Reactores de lecho fluidizado..... | 35 |
| A.1 Introducción..... | 35 |
| A.2 Reactores de lecho fluidizado de dos zonas..... | 36 |
| A.3 Línea investigadora del CREG en Reactores de dos zonas (RLFDZ)..... | 37 |
| Anexo B. Membranas de Paladio-plata | 39 |
| B.1 Introducción..... | 39 |
| B.2 Membranas metálicas para permeación de hidrógeno..... | 39 |
| B.3 Ensayos de permeación..... | 40 |
| Anexo C. Instalación | 43 |
| C.1 Equipos de la Instalación..... | 43 |
| C.2 Relación de reactivos..... | 45 |
| Anexo D. Caracterización del catalizador..... | 47 |
| D.1 Síntesis y estabilización..... | 47 |
| D.2 Propiedades catalíticas..... | 47 |
| D.3 Morfología y composición..... | 47 |
| D.4 Distribución de tamaños de partícula..... | 50 |
| D.5 Estudio fluidodinámico..... | 51 |
| Anexo E. Calibración de equipos..... | 55 |
| E.1 Calibración de medidores de flujo digitales..... | 55 |
| E.2 Calibración de medidores de flujo analógicos..... | 56 |
| E.3 Calibración del cromatógrafo de gases..... | 58 |
| Anexo F. Reacciones de deshidrogenación de propano | 61 |
| F.1 Preparación entre experimentos..... | 61 |
| F.2 Reacciones en RLFDZ+MB..... | 61 |
| F.3 Reacciones en RLFDZ+MB con regulación de presión de vacío..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Anexo G. Cálculos y estimación de errores | 65 |
| G.1 Conversión, selectividad, rendimiento y balance de carbono..... | 65 |
| G.2 Velocidad relativa en la sección de reacción..... | 65 |
| G.3 Presión parcial promedio de hidrógeno retenido..... | 66 |
| G.4 Estimación de errores experimentales..... | 67 |
| Anexo H. Incidencias | 69 |
| H.1 Interacción del catalizador y la membrana | 69 |
| H.2 Interacción propileno-hidrógeno durante ensayos de permeación. | 70 |
| H.3 Solapamiento de picos en cromatogramas..... | 70 |
| H.4 Purgado del cromatógrafo..... | 70 |
| H.5 Vapores de aceite en los gases de salida de la bomba. | 70 |



Universidad
Zaragoza

Memoria

1 **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

1.1 Introducción.

El presente estudio constituye el Proyecto de Fin de Carrera para la obtención del título de Ingeniero Químico. Se ha realizado en el marco de investigación de reactores multifuncionales, una de las líneas de investigación del Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza, en el Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

La finalidad principal del proyecto es analizar con profundidad el efecto de la integración de membranas de Pd-Ag en un reactor multifuncional en el que se lleva a cabo la deshidrogenación de propano para la obtención de propileno así como mejorar el rendimiento del proceso.

Para llevar a cabo el estudio se ha utilizado un Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (en adelante RLFZ). Como su propio nombre indica, este tipo de reactor multifuncional consta de dos zonas bien diferenciadas entre las cuales circula el sólido catalítico. En ellas se producen, respectivamente, la deshidrogenación catalítica de propano (donde el catalizador queda desactivado por deposición de coque) y la regeneración del catalizador desactivado. En el mismo se han añadido dos membranas permeoselectivas a H₂ con el objetivo de aumentar el rendimiento del proceso (RLFZ+MB). Durante varios años esta reacción se ha sometido a distintos estudios, optimizando la geometría del reactor y el tipo de catalizador, pero no se había realizado un estudio tan exhaustivo sobre el comportamiento de la reacción con las membranas acopladas, de ahí el interés del presente estudio.

Atendiendo a la amplia experiencia del CREG en la deshidrogenación catalítica de propano y gracias al acoplamiento de dos nuevas membranas comerciales de Pd-Ag, se pretende mejorar el rendimiento global del proceso y analizar en profundidad el efecto de la retirada de hidrógeno a través de las membranas.

1.2 Objetivos.

El objetivo principal del presente estudio consiste en analizar el efecto de la permeación controlada de hidrógeno en el rendimiento de la reacción de deshidrogenación de propano en RLFZ+MB. Para ello, se han establecido una serie de objetivos parciales, detallados a continuación en orden cronológico:

- Caracterización del catalizador: determinación de la velocidad de mínima fluidización y distribución de tamaños de partícula.
- Caracterización de las membranas de Pd-Ag: análisis de la influencia de factores que alteran el comportamiento permeoselectivo de la membrana.
- Montaje y puesta a punto del sistema experimental.
- Realización de ensayos de reacción para analizar el efecto de las membranas.
- Obtención de conclusiones del estudio realizado y comparación con los resultados obtenidos en trabajos previos así como propuesta de mejoras en el proceso.

2 ANTECEDENTES

El propileno, también denominado propeno, es un hidrocarburo gaseoso, incoloro e inflamable. Descubierta en 1950, se caracteriza por su elevado peso molecular y su estructura desordenada. Es uno de los principales componentes de la industria petroquímica, utilizado para la producción de polipropileno (PP), acrilonitrilo, cumeno, óxido de propileno y oxo-alcoholes.

La producción mundial fue de 97,7 millones de toneladas en 2011 y se espera un crecimiento hasta un total de 115 millones de toneladas en 2015 [1]. Se obtiene principalmente como subproducto del proceso de craqueo térmico de hidrocarburos para la obtención de etileno y también se obtiene como producto del craqueo catalítico del petróleo (FCC).

Otras tecnologías más novedosas para la obtención de propileno, que actualmente engloban aproximadamente el 12% de la producción mundial y cuyas proyecciones de producción van en aumento, son las denominadas tecnologías "on-purpose" [2]. Entre ellas se encuentran:

- Deshidrogenación catalítica de propano (PDH): es la opción más atractiva cuando se tiene un suministro de propano local. Las dos tecnologías industriales más utilizadas en el mundo son el proceso C3 Oleflex™ y el proceso Catofin© Lummus patentados por Honeywell's UOP y CB&I respectivamente [2, 4].
- Metátesis o desproporción catalítica de etileno y buteno: es un método alternativo cuya aplicación es de utilidad en el tratamiento de olefinas obtenidas en una planta FCC.
- Proceso Metanol-a-Propileno (MTP©): Desarrollado por Lurgi, es un novedoso proceso que convierte el metanol en distintas olefinas, entre ellas el propileno, usando zeolitas con un bajo grado de coquización y alto rendimiento [5].
- Proceso VGO: Consiste en el craqueo catalítico de gasoil a vacío.

El crecimiento de la demanda de propileno en torno al 5% anual, y los bajos costes y la abundancia de propano proveniente de los gases de esquisto provocan que estas tecnologías estén en auge, e incrementarán su proporción en la producción de propileno hasta alcanzar el 20% aproximadamente en 2016 como puede observarse en la Figura 1, en detrimento de las tecnologías habituales [6].

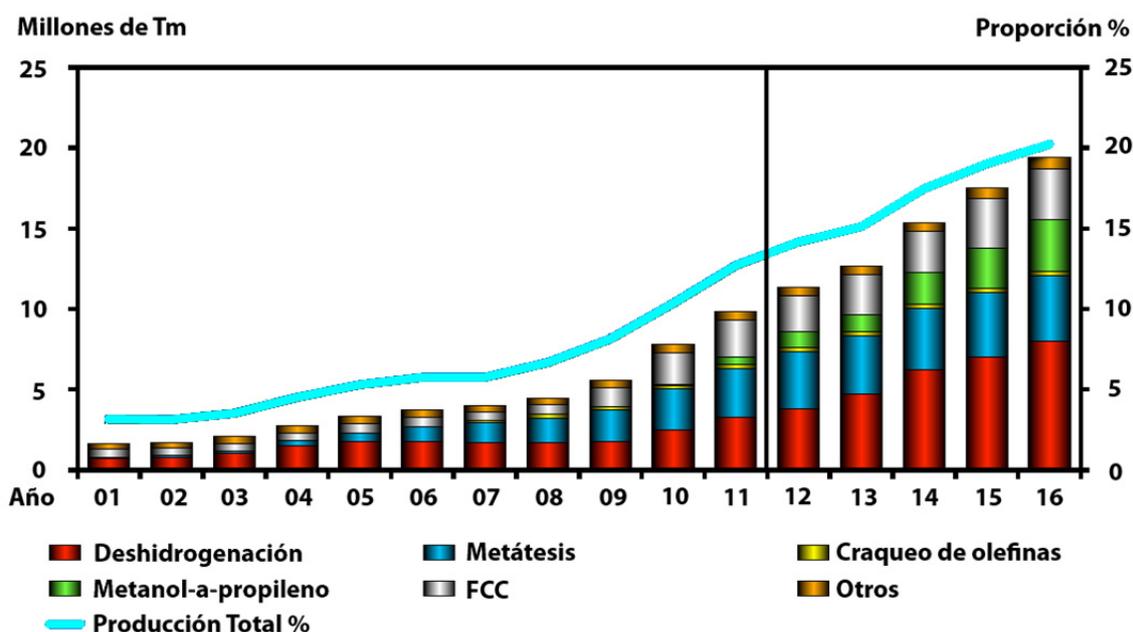


Figura 1. Evolución de las tecnologías "on-purpose" de producción de propileno

A pesar de la volatilidad del precio de mercado del propileno éste se mantiene elevado. El crecimiento de la presencia del polipropileno en la industria del automóvil y otros usos plásticos en envases y fibras (Figura 2) hacen que sea un compuesto prometedor de la industria petroquímica, gracias en gran parte al auge de los mercados asiáticos y otras economías emergentes cuya demanda aumenta sustancialmente (en Europa la demanda se mantiene).

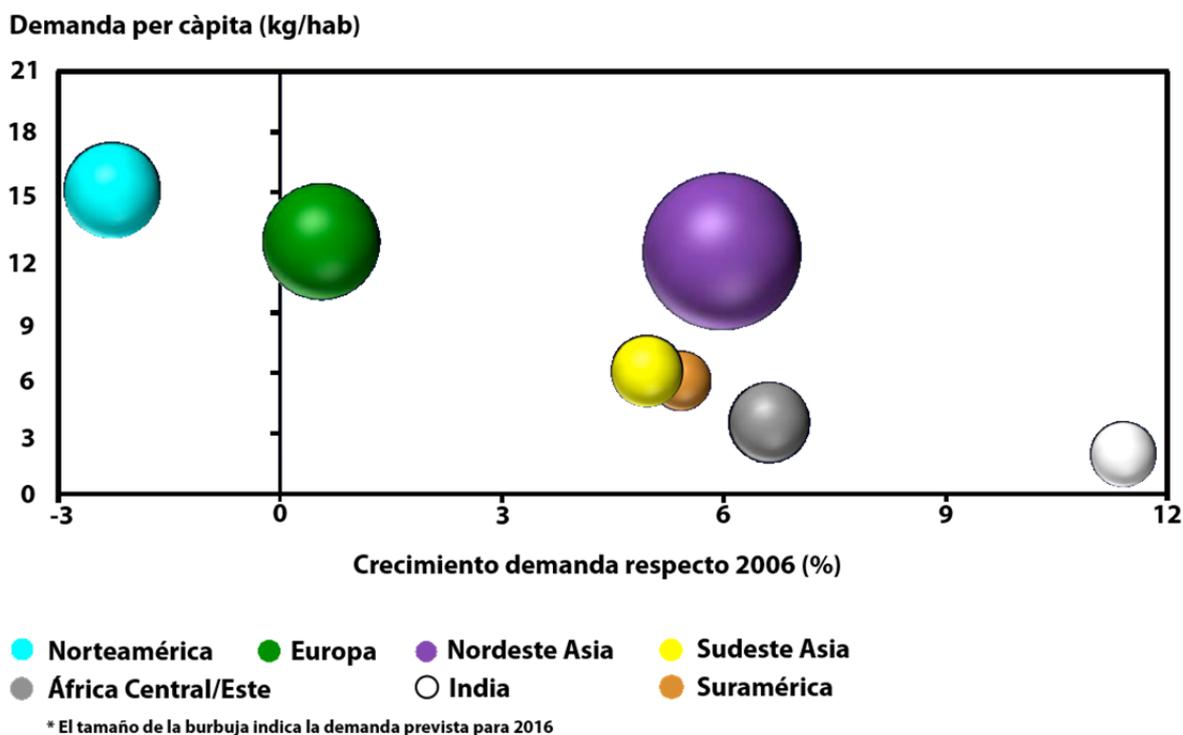


Figura 2. Ratio de crecimiento de demanda de polipropileno del periodo 2006-11.

El principal inconveniente en la reacción de deshidrogenación de propano es que se encuentra limitada por su equilibrio termodinámico. Es una reacción fuertemente endotérmica, de ahí que tengan que usarse temperaturas comprendidas entre 500-600°C trabajando a presión atmosférica (debido a la expansión molar producida en la reacción) y con catalizadores basados en platino o cromo [7]. En estas condiciones de operación otras reacciones simultáneas tienen lugar, tales como el craqueo térmico de propano o la formación de coque que se deposita sobre el catalizador y que justifica el uso del reactor de dos zonas para su regeneración en continuo. La hidrogenación de etileno y la hidrogenólisis de propano son otras reacciones que ocurren en el proceso [8].

- Deshidrogenación de propano: $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$ Ecuación 1
- Craqueo térmico: $C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$ Ecuación 2
- Formación de coque: $C_3H_8 \rightarrow 3 CH_{0,5} + 3,25 H_2$ Ecuación 3
- Hidrogenación de etileno: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ Ecuación 4
- Hidrogenólisis: $C_3H_8 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4$ Ecuación 5

Desde hace unos años, el CREG ha investigado profundamente la deshidrogenación catalítica de propano, incluyendo en cada estudio distintas innovaciones con el objetivo de mejorar el proceso global.

En estudios previos se analizó y optimizó el catalizador, que pasó de ser Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ y Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ a ser Pt-Sn/MgAl₂O₄ para disminuir la tasa de coquización usando un soporte menos ácido. También fue objetivo de análisis la reacción y su comportamiento en el RLDZ, analizando la influencia de distintos parámetros y consiguiendo mejoras sustanciales en el proceso.

Adicionalmente, se diseñó un reactor para la posterior integración de una membrana permeoselectiva a hidrógeno que supuso resultados prometedores pero no se llegó a realizar un estudio de su comportamiento y funcionalidad debido a defectos en la membrana. Un breve repaso en la línea de investigación se presenta en la Tabla 1, Para más información acerca de los trabajos previos en este campo se remite al lector al Anexo A.

Tabla 1. Sucesión de trabajos en el campo de la deshidrogenación de propano en el CREG de la UZ.

| Autor | Estudio | Innovación introducida |
|---------------------------|-----------|--|
| P. Lobera [10] | TFM | Primera deshidrogenación de propano |
| I. Julián [11] | PFC | Cambio de sección en el RLFZDZ – Introducción de membrana |
| J. A. Medrano [12] | PFC - TFM | Disminución del tamaño de partícula – Cambio de membrana |
| H. Montesinos | PFC | Uso de 2 membranas duplicando área de permeación – Influencia de la permeación de H ₂ |

Para reducir el efecto de la deposición de coque sobre el catalizador, en el CREG se ha utilizado un catalizador basado en Pt-Sn soportado en MgAl₂O₄, que debido a su baja acidez muestra una menor tendencia a la formación de residuos carbonosos respecto a otros catalizadores soportados sobre alúmina.

El uso del RLFZDZ está justificado para llevar a cabo la deshidrogenación de propano ya que éste permite trabajar con dos atmósferas de diferente naturaleza dentro del mismo reactor al ser alimentados reactivo y agente oxidante en dos puntos diferentes del lecho catalítico. De este modo es posible llevar a cabo la reacción de deshidrogenación y la regeneración del catalizador simultáneamente y en continuo. Alimentando oxígeno diluido por la zona inferior se logra quemar el coque depositado en el catalizador durante la reacción. Optimizando el caudal de regeneración 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.

Es en esta zona superior donde se encuentran las membranas de Pd-Ag, dando lugar al denominado RLFZDZ+MB. Al aplicar vacío en el interior de las membranas, se logra retirar selectivamente H₂ (producto de reacción) del lecho, desplazando el equilibrio termodinámico de la deshidrogenación hacia la formación del producto de interés (propileno), de acuerdo con la Ecuación 1.

El efecto de la retirada controlada de H₂ es el objeto del presente estudio, de cómo los productos de reacción generados pueden influir en la permeación de H₂ a través de las membranas y de cómo se ven afectadas el conjunto de las reacciones por dicha permeación.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Montaje de la instalación.

La instalación consta, esencialmente, de cuatro líneas de alimentación de gases, un reactor RLFZD+MB, un horno calefactor, una bomba de vacío, un cromatógrafo de gases y un burbujímetro, además de diversos controladores de flujo y medidores de presión. La planta experimental empleada para la realización del presente estudio se representa esquemáticamente en la Figura 3.

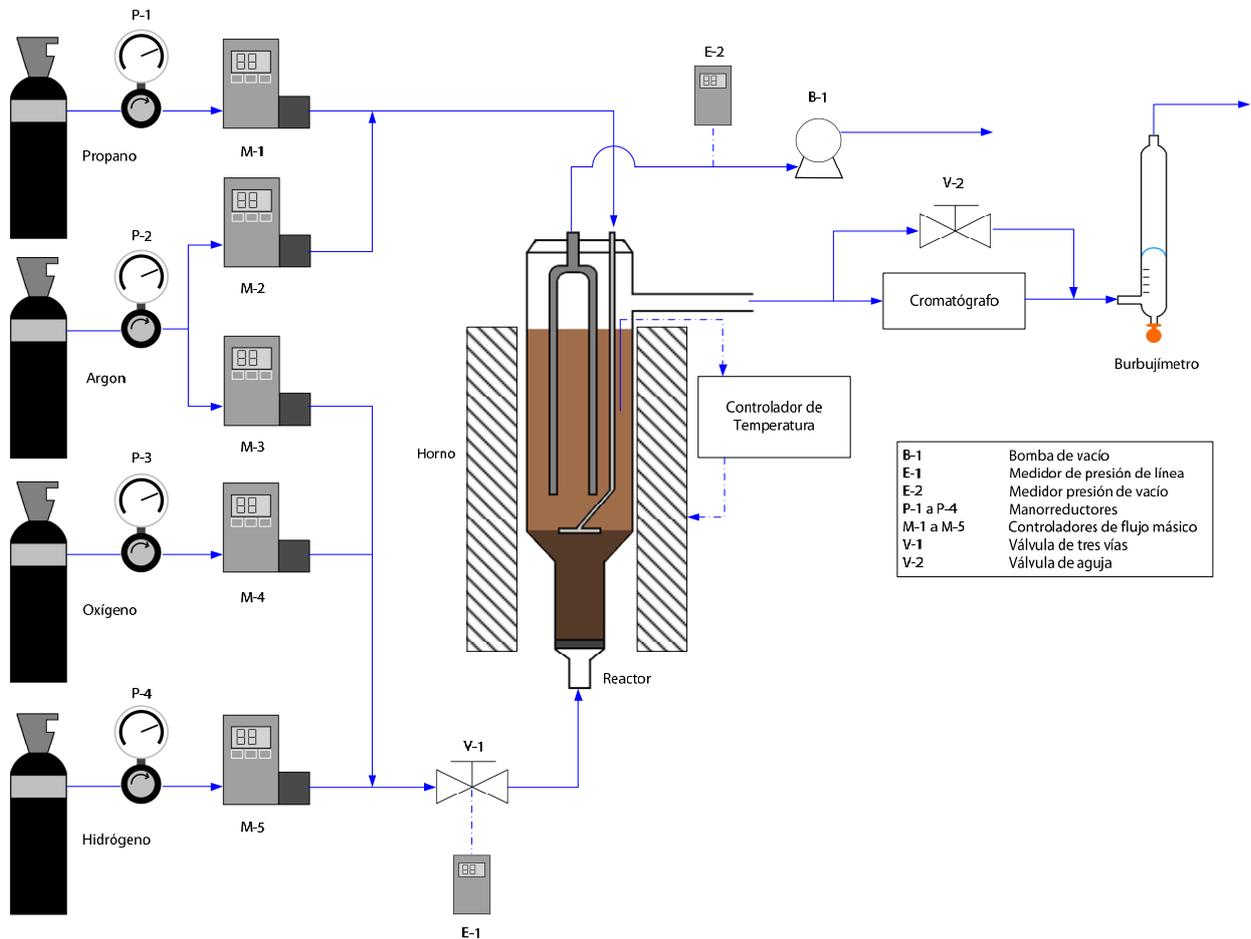


Figura 3. Esquema de la planta experimental

Con el objetivo de controlar la presión y el flujo de alimentación de cada uno de los gases empleados en el proceso (C_3H_8 , Ar, H_2 y O_2), todas las líneas de la sección de la alimentación poseen su manorreductor y controlador de flujo másico correspondiente. Además, la presión del sistema se mide a través del transductor de presión situado a la entrada del reactor.

La geometría y las dimensiones del reactor, fabricado en cuarzo, se muestran en la Figura 4, Éste se encuentra alojado dentro de un horno eléctrico que controla la temperatura mediante un lazo de control constituido por un termopar en contacto con el lecho y alojado en una vaina de temperatura, controlador de temperatura y resistencias eléctricas.

La composición de los gases de salida se analiza mediante un cromatógrafo de gases. Una válvula de aguja colocada aguas abajo permite controlar manualmente la sobrepresión de los gases de escape para que una parte de éstos derive hacia el cromatógrafo. Posteriormente el caudal de gases se mide en un burbujímetro y los gases de salida se envían a campana.

Para establecer una diferencia de presiones entre ambos lados de las membranas que permita maximizar la permeación de hidrógeno a su través, se instala una bomba de vacío que permite establecer cierta presión de vacío en el lado del permeado ($P_{vac,min} = 4 \text{ mbar}$).

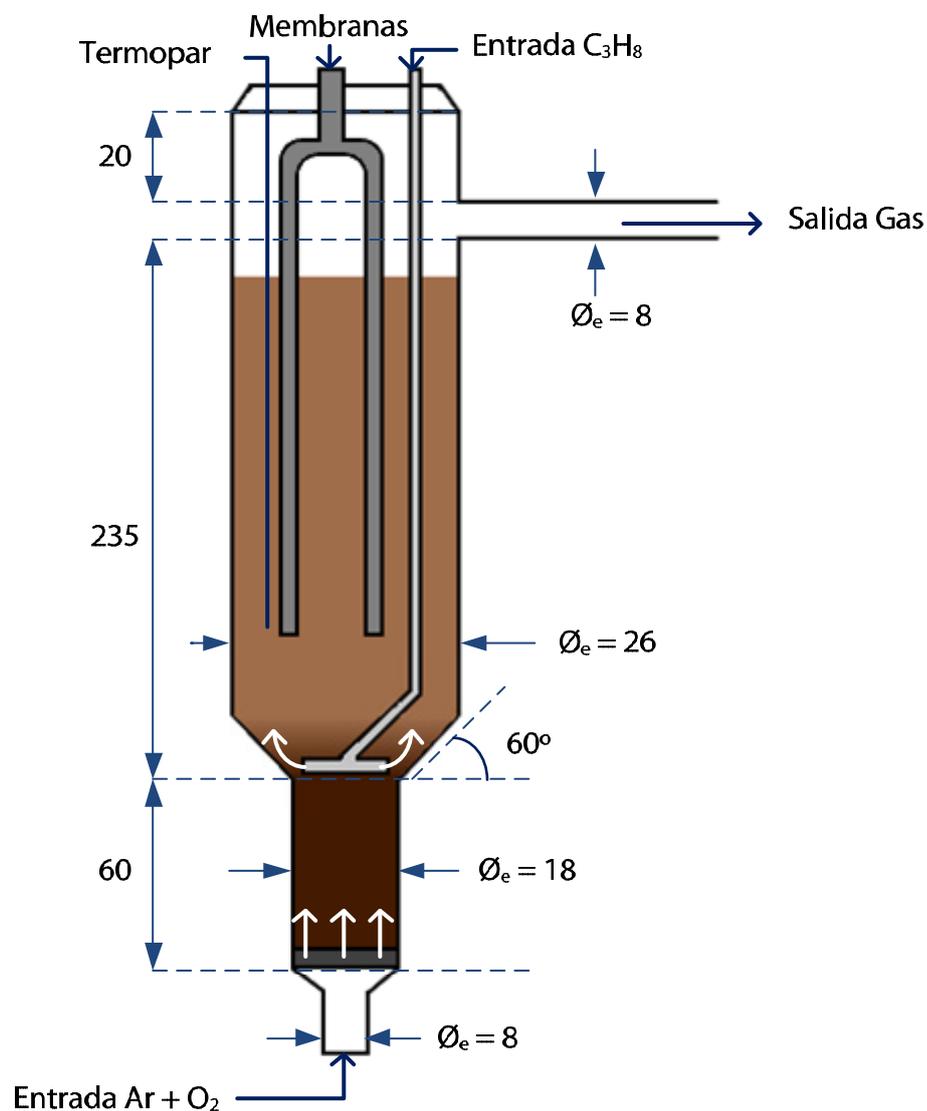


Figura 4. Esquema del reactor experimental (medidas en mm).

Otras especificaciones relativas al diseño del reactor son:

- Distribuidor de gases inferior: Placa de cuarzo de tamaño de poro $< 50 \mu\text{m}$.
- Distribuidor de gases superior: Varilla $\varnothing_e = 4 \text{ mm}$ con terminación en forma de aspa (4 orificios).
- Membrana de Pd/Ag [13] (cada una): Longitud = 15,2 cm, $\varnothing_e = 0,32 \text{ cm}$, Área de permeación = 15,2 cm^2 , Espesor de la capa Pd/Ag = 76 μm .

3.2 Caracterización del catalizador.

El catalizador utilizado consiste en una espina de aluminato de magnesio dopado con Pt y Sn al 0,30% en peso cada uno. El sólido ha sido sintetizado en un trabajo previo, tal y como se describe bibliográficamente [14,15].

En primer lugar, se ha estudiado la distribución de tamaños de partícula mediante tamices con diferente luz de malla. Posteriormente, se ha calculado la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para el sólido catalítico a temperatura de reacción en presencia de argón, gas inerte utilizado como agente de dilución en reacción. La velocidad de mínima fluidización de un sólido particulado es un parámetro de diseño clave en lechos fluidizados, puesto que los flujos de gas alimentados a reactores de este tipo van siempre referidos a esta velocidad, propia de cada tipo de partículas en función de su tamaño y densidad.

Para determinar la U_{mf} del catalizador utilizado se tomaron datos de pérdida de carga del gas a través del lecho catalítico (ΔP) frente a caudal de gas alimentado, todos ellos partiendo del lecho aflojado en un RLF de $\emptyset_i = 26,55$ mm. Consúltese el fenómeno de la fluidización y el cálculo detallado de la velocidad de mínima fluidización (U_{mf}) en el Anexo D. Los ensayos se han realizado empleando Ar como gas de fluidización ya que tiene una masa molecular del mismo orden que la de los reactivos utilizados, propano y oxígeno (la pérdida de carga del gas al atravesar un lecho particulado es proporcional a la masa molecular de los gases) y, además, es el gas empleado para la dilución de los reactivos tanto en la zona de regeneración como en la de reacción.

El cálculo del diámetro medio de partícula se hizo según la Ecuación 6 en base a la distribución de partículas y la pérdida de carga teórica máxima se calcula según la Ecuación 7.

$$\overline{dp} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{dp_i} \right)} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\Delta P_{\text{teórica,máx}} = \frac{W_{\text{cat}}}{\text{Sección}} \quad \text{Ecuación 7}$$

También se realizaron microfotografías mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) con el objetivo de observar la morfología del catalizador. También se realizó un análisis del espectro de difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) de las partículas para corroborar la naturaleza del catalizador (Anexo D).

3.3 Permeación de las membranas.

Con el objetivo de determinar el caudal de hidrógeno retirado a través de las membranas en distintas condiciones, se ha realizado un estudio exhaustivo de la permeación de hidrógeno a través de ellas.

Mediante una bomba de vacío se estableció una presión constante en el lado del permeado para generar una diferencia de presión a ambos lados de la membrana y, así, favorecer la permeación de hidrógeno a su través. La fuerza impulsora, o diferencia de presión de hidrógeno a ambos lados de la membrana se establece de tal forma que en el lado permeado, la presión conseguida de vacío corresponde exclusivamente a la presión de hidrógeno puro, y en el lado retenido la presión de hidrógeno depende de la concentración de hidrógeno en la corriente alimentada.

Se instaló un filtro en la bomba de vacío a fin de eliminar impurezas y canalizar los gases de salida de la bomba, para así determinar directamente el flujo de hidrógeno permeado. De este modo, se pudo evitar estimarlo exclusivamente por diferencia entre las corrientes alimentada y retenida, según se describe en trabajos previos [12], medida que conlleva cierta incertidumbre experimental. Una vez determinados los flujos de H_2 permeado y retenido, es posible establecer las presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de la membrana. Los resultados pueden consultarse en el Anexo G.

Utilizando la Ley de Sievert (o ecuación de Richardson) [17] como medio para calcular los flujos de permeación a través de las membranas acopladas en el reactor, es posible anticipar y aproximar el flujo que será permeado (en las mismas condiciones) en la reacción de deshidrogenación de propano. Por consiguiente se puede analizar la influencia en la permeación de los distintos factores que afectan a la reacción, como por ejemplo, compuestos inhibidores, presión en el lado permeado y temperatura. En la Tabla 2 se muestran los distintos ensayos realizados.

Tabla 2. Ensayos realizados de permeación de hidrógeno

| Ensayos | Temperatura (°C) | Concentración H ₂ alimentado (%) | Comentarios | |
|---------|------------------|---|-------------|---|
| 1 | 550 | 2,4 | | |
| 2 | | 4,7 | | |
| 3 | | 10,9 | | |
| 4 | | 24,1 | | |
| 5 | | 26,4 | | |
| 6 | 575 | 2,8 | | |
| 7 | | 4,7 | | |
| 8 | | 10,9 | | |
| 9 | | 16,4 | | |
| 10 | | 26,4 | | |
| 11 | 600 | 2,8 | | |
| 12 | | 4,7 | | |
| 13 | | 10,9 | | |
| 14 | | 16,4 | | |
| 15 | | 26,4 | | |
| 16 | 550 | 12,0 | | Análisis de competencia con el CO al 4% |
| 17 | 550 | 12,0 | | Análisis de inhibición del propileno al 8% |
| 18 | 550 | 12,0 | | Análisis de permeación de N ₂ usado como diluyente |

Todos los ensayos, salvo el nº18, se realizaron con argón como gas diluyente y de arrastre. Según A.L. Mejdell y col. [18] el CO puede competir o inhibir la permeación de hidrógeno, de ahí que se realizara el ensayo nº 16. Se utilizó nitrógeno en un experimento (nº 18) para corroborar que no existiera permeación del mismo a través de las membranas. También se analizó el efecto de la presencia de propileno, experimento nº 17, cuyas conclusiones se comentan en el Apartado 4.7.

3.4 Reacción de 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/MgAl₂O₄ a partir de la composición de los gases de salida del reactor.

El cálculo de la conversión de propano, de aquí en adelante, se realizará de acuerdo a la Ecuación 8 donde F_i y n_i representan el flujo molar y el número de átomos de carbono en la molécula de la especie *i* respectivamente, como se explica en el Anexo G.

$$BC = \frac{\sum_i \left(\frac{n_i}{3} F_{i, salida}\right) - F_{C_3H_8, salida}}{\sum_i \left(\frac{n_i}{3} F_{i, salida}\right)} \quad \text{Ecuación 8}$$

En una primera tanda de experimentos realizados en un reactor de lecho fluidizado convencional (alimentando únicamente propano diluido por la parte inferior del lecho. Ver Figura 5), se determinaron las condiciones de trabajo más favorables para llevar a cabo la reacción en términos de velocidad relativa de gas respecto de la de mínima fluidización, temperatura de reacción y dilución del reactivo alimentado. Los distintos ensayos se detallan en la Tabla 3.

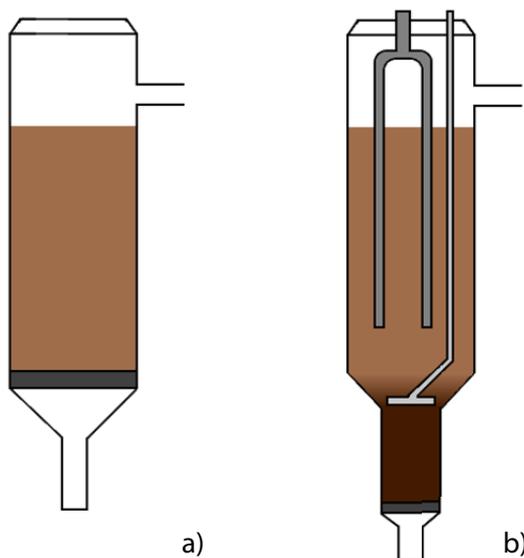


Figura 5. a) Reactor de lecho fluidizado convencional (RLF). b) RLFDZ+MB.

- Concentración de C_3H_8 : Calculada sobre el total de gas alimentado ($C_3H_8 + O_2 + Ar$).
- Velocidad relativa (u_r): Velocidad de gas calculada como u_{gas} / u_{mf} .

Cada experimento finalizó con un ciclo de regeneración (para eliminar el coque depositado) y reducción del catalizador (para reactivar los centros de Pt y Sn), a fin de que todos los experimentos partieran de un catalizador en idénticas condiciones. Para ello, una vez terminada la reacción, a la misma temperatura, se alimentó un caudal de oxígeno diluido en argón tal que la proporción alimentada fuera de 1:20 durante el tiempo necesario hasta la no detección de CO_2 en los gases de salida. Para restablecer la actividad de los centros activos del catalizador, una vez terminada la regeneración con oxígeno, se alimentó también a la misma temperatura, una corriente de hidrógeno diluida en argón tal que la proporción en el caudal alimentado fuera de 1:3 durante 3 horas.

Tabla 3. Enumeración de experimentos realizados en el reactor convencional

| Experimento | Temperatura (°C) | Velocidad relativa (u_r) | Concentración de C_3H_8 (%vol) |
|-------------|------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 550 | 2,0 | 50 |
| 2 | 550 | 1,5 | 50 |
| 3 | 550 | 2,5 | 50 |
| 4 | 550 | 3,0 | 50 |
| 5 | 550 | 2,0 | 30 |
| 6 | 550 | 2,0 | 70 |
| 7 | 525 | 2,0 | 50 |
| 8 | 575 | 2,0 | 50 |
| 9 | 600 | 2,0 | 50 |

Una vez establecidas la concentración base de propano en la alimentación (50%) y la temperatura de trabajo óptima (550°C), a la cual se alcanza una elevada conversión con un grado de coquización moderado, se llevó a cabo una segunda tanda de experimentos en el reactor de lecho fluidizado de dos zonas a fin de determinar la concentración de oxígeno necesaria en la corriente oxidante para llevar a cabo la regeneración del catalizador en continuo. Debido a la geometría del reactor y a la relación de caudales oxidante/reactivo, solamente es posible establecer la velocidad relativa del gas en una de las zonas del lecho. En este caso se establecerá el flujo de agente oxidante a introducir en la zona de regeneración. Fijada esta velocidad y fijado el caudal de propano a introducir en un punto intermedio del lecho, las dimensiones del reactor determinan la velocidad relativa en la zona de reacción. Los experimentos llevados a cabo se muestran en la Tabla 4.

- Concentración de O₂: Calculada sobre el total de gas alimentado.

Tabla 4. Enumeración de experimentos realizados en el RLFZ.

| Experimento | Concentración de O ₂ (%vol) | u _{r,reg} | u _{r,react} |
|-------------|--|--------------------|----------------------|
| 1 | 0,5 | 2,5 | 2,2 |
| 2 | 2,0 | 2,5 | 2,2 |
| 3 | 3,0 | 2,5 | 2,2 |
| 4 | 4,0 | 2,5 | 2,2 |
| 5 | 6,0 | 2,5 | 2,2 |

Por último, se establecieron los ensayos a realizar en el reactor multifuncional, RLFZ+MB, una vez acopladas las membranas permeoselectivas y conocido el %O₂ óptimo para la regeneración catalítica en continuo. (Tabla 5). Para contrarrestar la posible defluidización incipiente que pudiera tener lugar al retirar hidrógeno a través de las membranas y, así, favorecer todavía más el intercambio de sólido entre las dos zonas, se decidió aumentar la velocidad relativa en la zona de regeneración hasta 4 veces la velocidad de mínima fluidización. La velocidad relativa de la zona de reacción resulta, en este caso, u_r = 3,6.

En todos los experimentos se parte del catalizador totalmente regenerado y de la bomba de vacío conectada permitiendo así la permeación del hidrógeno generado a través de las membranas desde el primer momento.

Tabla 5. Enumeración de experimentos realizados en el reactor multifuncional RLFZ+MB.

| Experimento | Concentración de O ₂ (%vol) | Temperatura (°C) |
|-------------|--|------------------|
| 1 | 2,0 | 550 |
| 2 | 4,0 | 550 |
| 3 | 6,0 | 550 |
| 4 | 10,0 | 550 |
| 5 | 2,0 | 575 |
| 6 | 4,0 | 575 |
| 7 | 6,0 | 575 |
| 8 | 10,0 | 575 |

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se detallan los resultados obtenidos en las distintas etapas del estudio, las acciones tomadas a la vista de los resultados experimentales y la discusión sobre los efectos encontrados.

4.1 Caracterización del catalizador.

La distribución de tamaños de partícula y el diámetro promedio de partícula, calculado de acuerdo al procedimiento experimental, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Distribución de tamaños de partícula

| Luz de malla (μm) | Peso sólido (g) | Fracción (%) | Fracción acumulada (%) |
|---|-----------------|---------------|------------------------|
| 250 | 0,0 | 0,00 | 0,00 |
| 200 | 0,0 | 0,00 | 0,00 |
| 160 | 0,1 | 0,15 | 0,15 |
| 125 | 40,4 | 59,32 | 59,47 |
| 100 | 8,9 | 13,07 | 72,54 |
| 80 | 17,2 | 25,26 | 97,80 |
| 40 | 1,5 | 2,20 | 100,00 |
| Total | 68,1 | 100,00 | 100,00 |
| $\overline{dp} = 132,2 \mu\text{m}$ | | | |

Se realizaron distintos ensayos para apreciar el cambio en la velocidad de mínima fluidización que supone el cambio de temperatura (a 550°C y 575°C) y el estado coquizado (o no) en el sólido.

El cálculo de la velocidad de mínima fluidización para todos los ensayos puede consultarse en el Anexo D. En concreto, el resultado para el ensayo de sólido sin coquizado a una temperatura de 550°C es de $u_{mf} = 0,177 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ tal y como puede observarse en Figura 6.

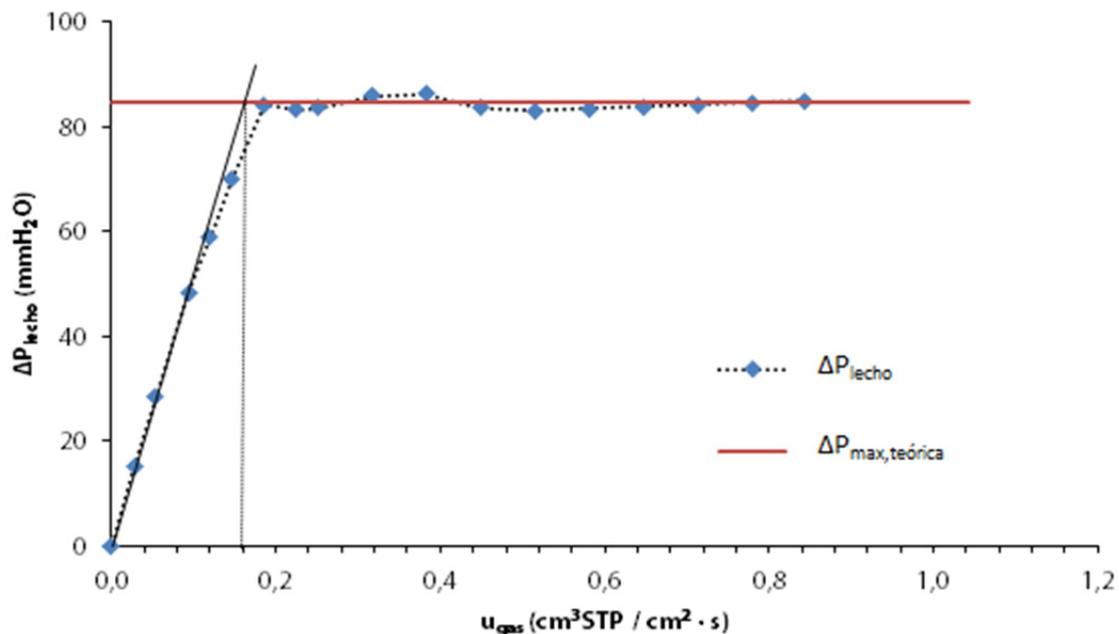


Figura 6. Determinación de la velocidad de mínima fluidización para Pt-Sn/MgAl₂O₄ ($dp=132\mu\text{m}$) regenerado a 550°C con gas Ar y un peso de catalizador, $W_{\text{cat}}=46,8\text{g}$.

En la Imagen 1, tomada mediante microscopía electrónica, se muestra la morfología de una partícula de catalizador.

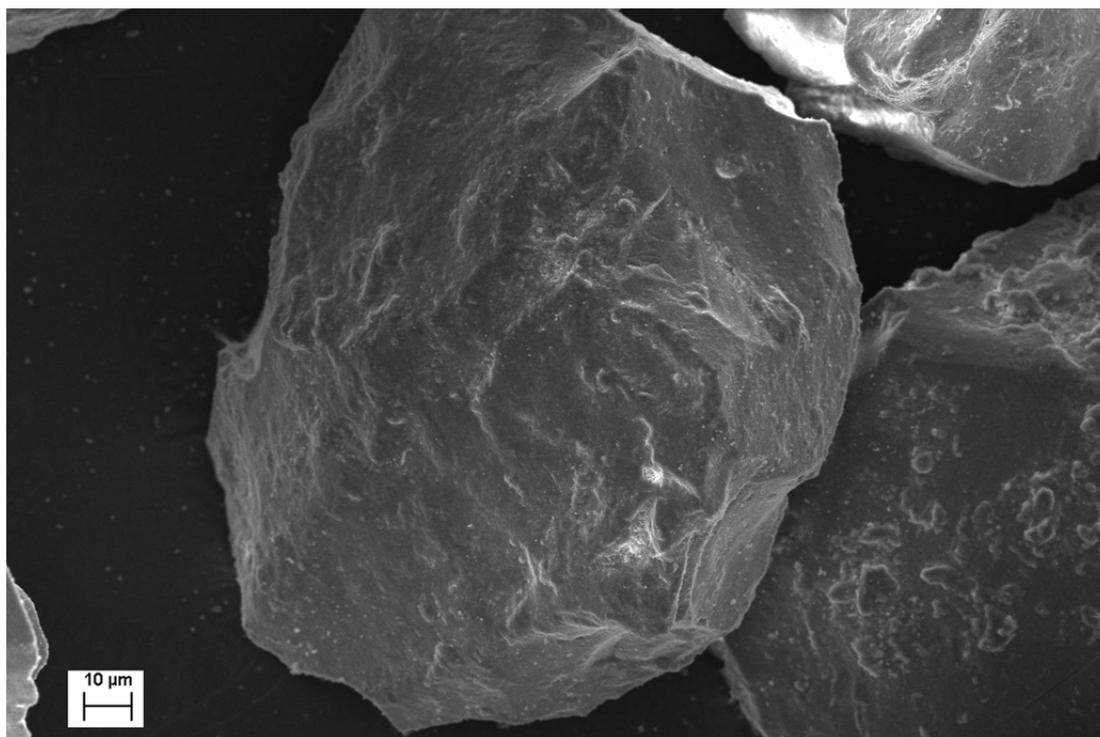


Imagen 1. Imagen de una partícula de catalizador tomada mediante SEM a 494 aumentos.

4.2 [Reacción en lecho convencional.](#)

Con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura, concentración alimentada de propano y la velocidad superficial de los gases en el lecho, se realizaron los ensayos descritos en el Apartado 3.4.

A continuación se presenta en la Figura 7 la influencia de la velocidad de los gases en la conversión de propano, manteniendo la temperatura en 550°C y la concentración de propano en 50% (sobre el total alimentado).

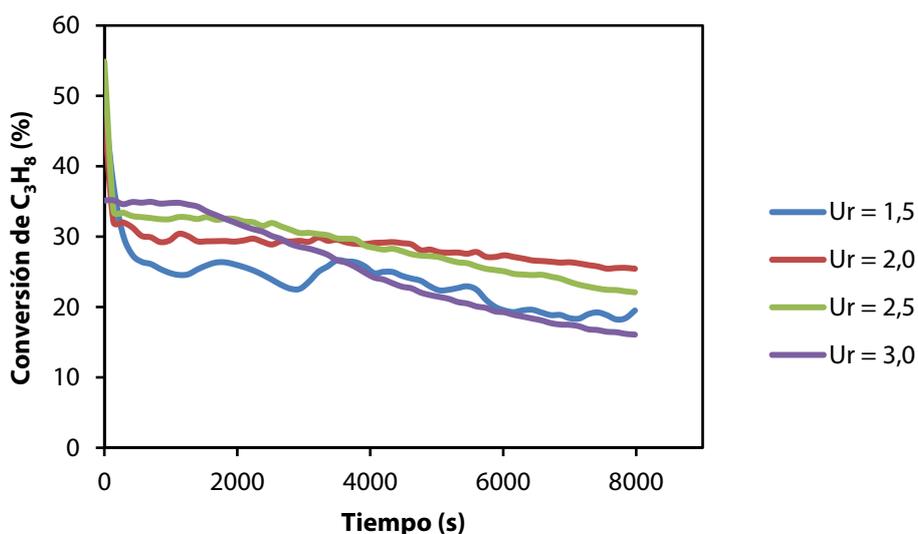


Figura 7. Conversión de propano en reactor de lecho fluidizado convencional a distintas velocidades relativas, T = 550°C y alimentación de propano del 50%.

Se observa la esperada caída temporal de la conversión de propano por la desactivación del catalizador. Respecto al efecto de u_r , se aprecia que para velocidades relativas próximas a la unidad, el sistema es muy inestable. Esto se debe a la fluidización incipiente en el lecho provocando que no exista una buena mezcla (posibilidad de canales preferenciales a través de los cuales parte del gas no contacta efectivamente el lecho). Para velocidades relativas mayores se alcanza buena fluidización y un comportamiento más estable. Según van aumentando las velocidades relativas los tiempos de residencia del gas disminuyen, las burbujas de gas generadas son de mayor tamaño (dificultando la transferencia de materia entre gas y sólido) y en consecuencia la conversión de propano es menor. De ahí que se haya tomado como un óptimo de velocidad relativa $u_r = 2,0$, según el comportamiento observado en la Figura 7.

La influencia de la temperatura en el rendimiento de la deshidrogenación se analiza en la Figura 8 para una misma concentración de propano en la alimentación (50%) y para la velocidad relativa que ha arrojado mejores resultados en el estudio previo.

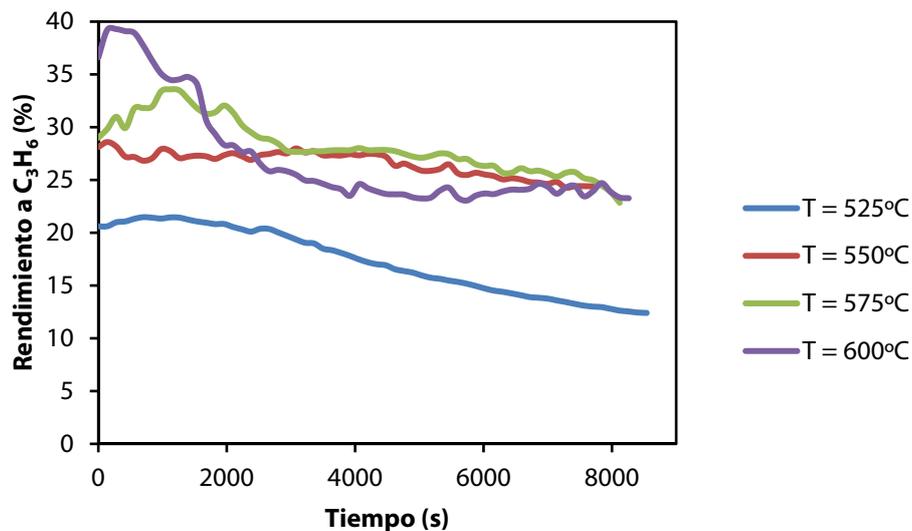


Figura 8. Rendimiento a propileno en reactor de lecho fluidizado convencional a distintas temperaturas, $u_r = 2,0$ y fracción de propano en la alimentación del 50%.

Puesto que el rendimiento más estable se consigue para una temperatura de 550°C, ésta es la temperatura de referencia para los ensayos en RLFDZ. A temperaturas elevadas (600°C) se observa una caída brusca de la conversión debido a que se favorece el craqueo y aumenta la tasa de coquización. A 525°C al existir menor conversión, la cantidad de hidrógeno generada en el lecho es menor y por tanto la atmósfera de reacción es menos reductora, lo que motiva una mayor tasa de coquización frente al equilibrio de la deshidrogenación.

En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para conversión de propano y rendimiento a propileno respectivamente en función de la concentración de propano alimentado.

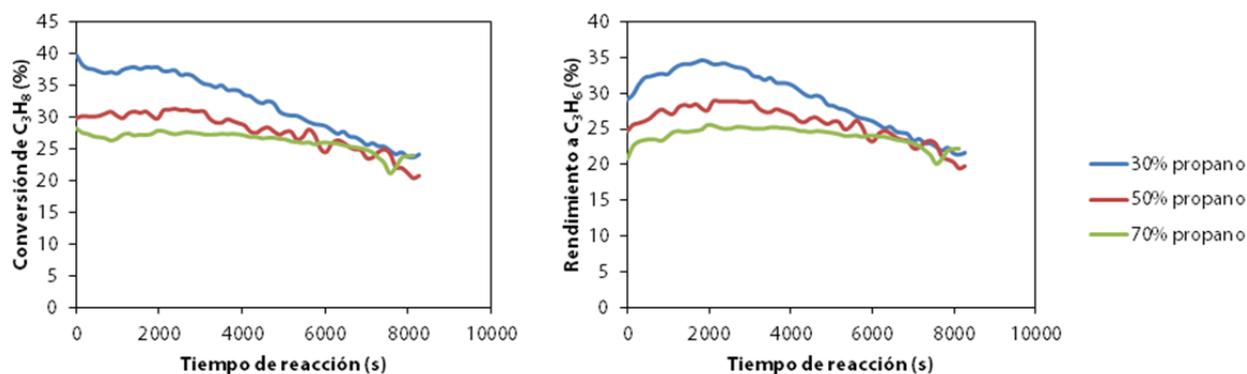


Figura 9. A la izquierda conversión de propano y a la derecha rendimiento a propileno en RLF a distintas fracciones de propano alimentadas a 550°C y $u_r = 2,0$.

Como se observa, al aumentar la proporción de propano en la alimentación la conversión alcanzada es menor, así como la selectividad y el rendimiento a propileno. Estos resultados concuerdan con el modelo cinético publicado por Qing Li y cols. [20].

4.3 Ensayos de permeación.

Con el fin de estimar el caudal permeado a través de las membranas durante la reacción, se realizaron distintos ensayos para calcular los flujos de hidrógeno permeado.

De acuerdo a la Ley de Sievert (o Ecuación de Richardson) la relación entre el flujo de hidrógeno permeado a través de membranas de Pd depende linealmente de la diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de las membranas como se observa en la Ecuación 9, Sin embargo, según N.D Deveau y cols. [17], el exponente de la ecuación de Richardson no necesariamente ha de ser 0,5 pudiendo tener n un valor comprendido entre 0,5 y 0,86 (Ecuación 10) o incluso ser mayor hasta alcanzar valores próximos a la unidad como sostienen Wei-Hsin Chen y cols [21] siendo más alto cuanto más elevada es la temperatura, la membrana es más delgada y las presiones de hidrógeno son más altas.

$$N_{H_2} = P_{H_2}^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (p_{H_2,alim}^{1/2} - p_{H_2,perm}^{1/2}) = K \cdot (p_{H_2,alim}^{1/2} - p_{H_2,perm}^{1/2}) \quad \text{Ecuación 9}$$

$$N_{H_2} = K \cdot (p_{H_2,alim}^n - p_{H_2,perm}^n) \quad \text{Ecuación 10}$$

La presión de hidrógeno en el lado retenido (presión de hidrógeno dentro del reactor, $p_{H_2,ret}$), a su vez, varía considerablemente desde el punto de alimentación hasta el punto de salida, puesto que la cantidad de hidrógeno permeada respecto a la alimentada (esto es, la generada por reacción en el lecho catalítico) no es despreciable. Véase este efecto en el esquema de la Figura 9, A tal efecto, $p_{H_2,ret}$ se podría asimilar a la presión parcial de hidrógeno a la salida del reactor ($p_{H_2,s}$) o bien a la alimentada ($p_{H_2,e}$) o incluso a un promedio de ambas. En este último caso, podría utilizarse un promedio lineal o una media logarítmica (en analogía a la transferencia de calor en intercambiadores). En función de la estimación elegida para $p_{H_2,ret}$, se obtienen notables diferencias en el ajuste de las distintas curvas de permeación a la ecuación de Richardson.

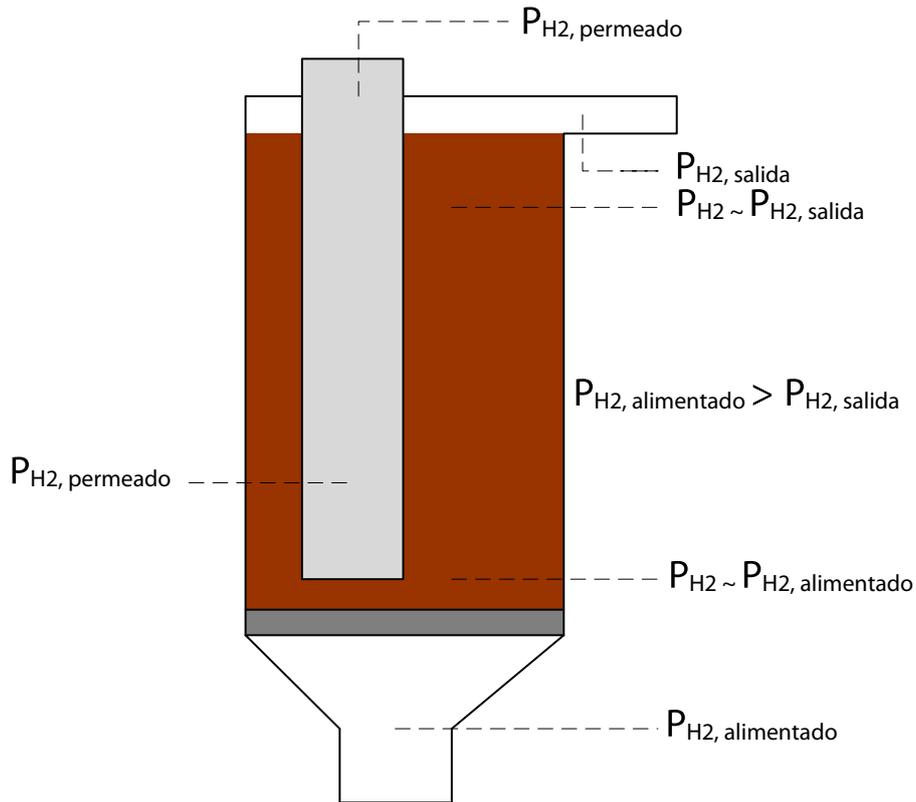


Figura 10. Esquema del reactor con las presiones de hidrógeno detalladas.

El cálculo de la presión parcial de H_2 promedio en el lado del retenido, así como su justificación, quedan analizados en el Anexo G. En él también se incluyen los valores para el índice n de la Ecuación 10 que proporcionan una mejor regresión lineal de los datos. En la Figura 11 se muestra el efecto de la temperatura de reacción en la permeación de hidrógeno para un coeficiente de Richardson $n = 0,58$, considerando $P_{H_2, \text{ret}}$ como el promedio lineal entre $P_{H_2, \text{alimentado}}$ y $P_{H_2, \text{retenido}}$, dando el mejor coeficiente de correlación de Pearson (r^2) de la regresión lineal de los datos.

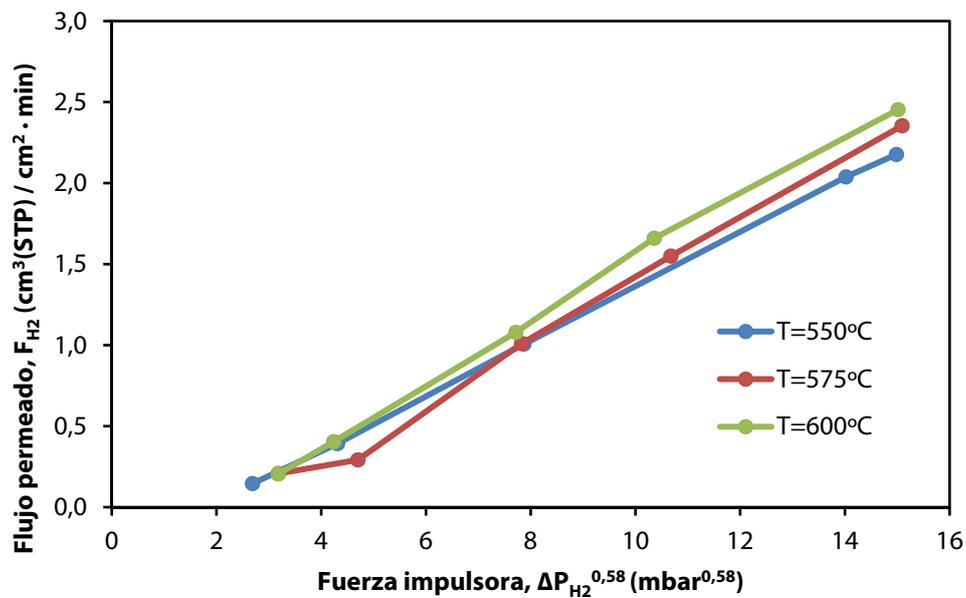


Figura 11. Permeación de hidrógeno a distintas temperaturas para un factor de $n=0,58$ y presión retenida promedio.

En la Figura 11 puede observarse como a presiones parciales de hidrógeno bajas, los datos se desvían respecto del origen. Esto puede ser debido a la aproximación de presión de hidrógeno retenida tomada como media aritmética entre la presión de hidrógeno alimentada y retenida y puede también deberse al ajuste del coeficiente de la Ley de Sievert.

Como cabía esperar, el flujo de permeación de hidrógeno aumenta cuanto mayor es la temperatura [22]. Trabajando a una temperatura de 550°C y con las conversiones observadas en el RLF el punto de trabajo correspondería a una fuerza impulsora de valor aproximado de $8 \text{ mbar}^{0,58}$ dando un caudal de hidrógeno permeado de aproximadamente 30 mL(STP)/min (flujo permeado multiplicado por la superficie total de permeación 30,4 cm²).

En el experimento realizado para analizar la influencia de propileno en la permeación de hidrógeno, se observó que el caudal de hidrógeno permeado disminuía a lo largo del experimento. Esto se atribuyó a que el propileno interactuó con el hidrógeno dando lugar a la reacción inversa a la deshidrogenación de propano (formación de propano) y también tuvo lugar formación de coque que se iba depositando en la superficie de las membranas (este efecto se describe en el Anexo H). De aquí se concluye que el Pd es catalíticamente activo en esta reacción, aunque los depósitos carbonosos sobre las membranas que tienen lugar durante la reacción no se pueden observar debido a la continua fricción de las partículas de catalizador con las mismas.

4.4 Ensayos en RLFZ sin permeación.

En una primera tanda de experimentos se consiguió estabilizar el sistema utilizando un 2%O₂, por tanto, el RLFZ es un reactor válido para llevar a cabo la reacción. Para porcentajes inferiores de oxígeno alimentado (0,5%) se observa la persistencia de una neta desactivación catalítica con el tiempo mientras que con porcentajes mayores, el exceso de O₂ inestabilizó el sistema (grandes variaciones de conversión observando una fuerte fluctuación de la presión en el reactor). Estos experimentos, se realizaron sin regeneración ni reducción intermedia entre experimentos, a fin de simular una reacción en continuo. Puede observarse la evolución de la conversión a lo largo de la reacción, según se varía la cantidad de agente regenerante, en la Figura 12.

Se decidió para los posteriores experimentos (con las membranas activas) aumentar la velocidad de 2,0 a 4,0 veces la velocidad de mínima fluidización en la zona de regeneración para así asegurar la buena mezcla axial de sólido, puesto que el caudal en el interior del reactor disminuirá por efecto de la permeación de las membranas. Con esta velocidad y la geometría del reactor, la velocidad relativa en la zona de reacción es de $u_{r, \text{reac}} = 3,56$.

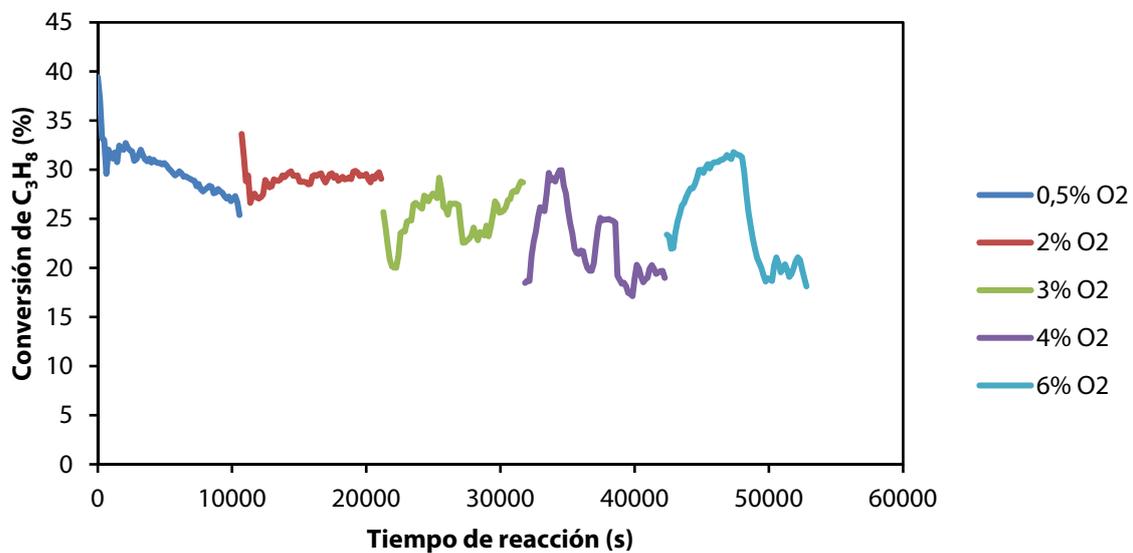


Figura 12. Evolución de la conversión de propano de experimentos encadenados a 550°C y una velocidad de relativa $u_{r, \text{reg}} = 2,0$.

4.5 Ensayos en RLFZ+MB.

Además de ajustar la velocidad a 4,0 veces la velocidad de mínima fluidización, y puesto que en estudios previos [19] se detectó que la retirada de hidrógeno provocaba un aumento de la tasa de coquización, se decidió también no hacer ensayos con concentraciones pequeñas de oxígeno, e incluso llegar hasta valores de 10% de oxígeno, con el objetivo de lograr la mayor cantidad de catalizador regenerado.

Se realizaron experimentos a una temperatura de 575°C con el fin de comparar los resultados a las distintas temperaturas. Se muestra la variación del rendimiento a propileno con el tiempo en el gráfico de la Figura 13.

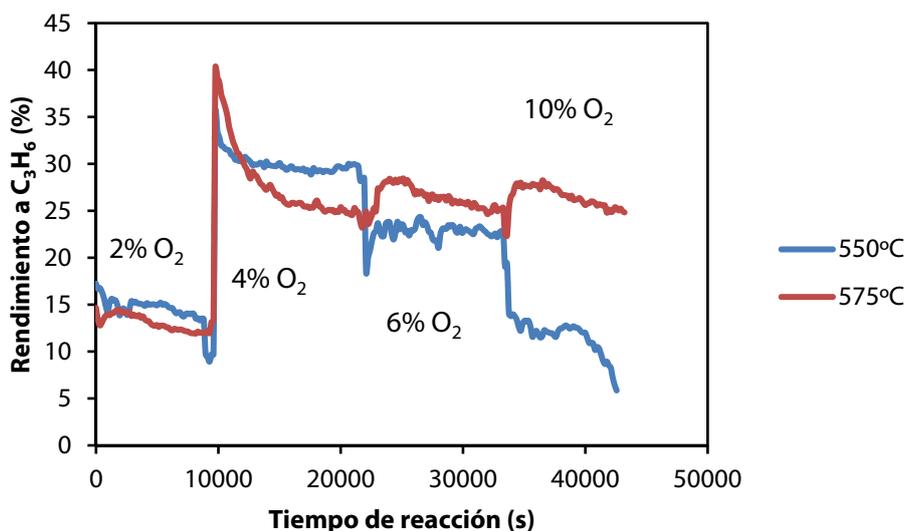


Figura 13. Variación del rendimiento a C_3H_6 en RLFZ+MB con una $U_r=4,0$ a $550^\circ C$ y $575^\circ C$ para distintas concentraciones de oxígeno en la alimentación.

Como se observa, a la temperatura de $550^\circ C$, entre el 4% de O_2 (en la que hay una ligera desactivación) y el 6% de O_2 (ligera inestabilidad), se localizaría un óptimo que compensara estos dos efectos. Por encima y por debajo de estos valores tenemos defecto y exceso de oxígeno respectivamente, llevando a estados no estables.

También puede apreciarse que a mayor temperatura, se consigue un mayor rendimiento a propileno (a causa del aumento de conversión), pero mayor desactivación: A la temperatura de $575^\circ C$ la desactivación catalítica es tan grande (por el propio incremento de temperatura y por la retirada de H_2 que provoca que la atmósfera sea poco reductora) que en ningún caso se consigue estabilizar el sistema.

Como se observa en la Figura 14 el rendimiento disminuye desde el momento en que se acciona la bomba de vacío que permite la permeación de hidrógeno a través de las membranas. Esto sucede también para las concentraciones de O_2 que ofrecían estabilidad en el RLFZ sin succión, por el incremento en la velocidad de formación de coque que tiene lugar al retirar H_2 del medio de reacción. Este comportamiento se analiza en el siguiente apartado.

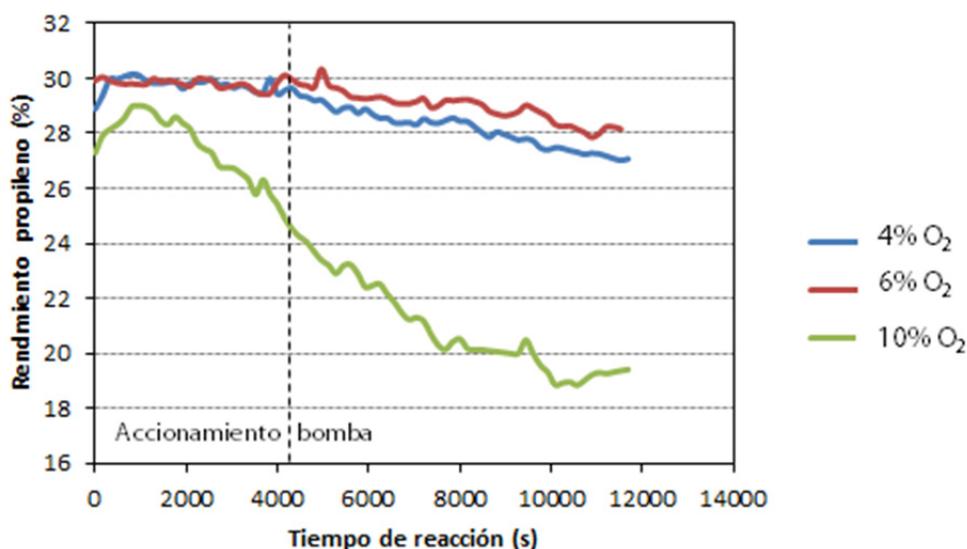


Figura 14. Variación del rendimiento a C_3H_6 en RLFZ+MB con una $U_r=4,0$ a $550^\circ C$ para distintas concentraciones de oxígeno en la alimentación con detalle de accionamiento de bomba de vacío a succión máxima.

4.6 Ensayos en RLFZ+MB con regulación de presión de vacío.

Como se ha comprobado, el rendimiento a propileno no solo no mejora al permear hidrógeno a máximo vacío sino que disminuye en gran medida, al contrario de lo observado en estudios previos [12]. Además, en la presente serie experimental, se observó una tasa de coquización mucho mayor en la fase de la reacción en la que la bomba de vacío entraba en funcionamiento, como se puede comprobar en la Figura 15.

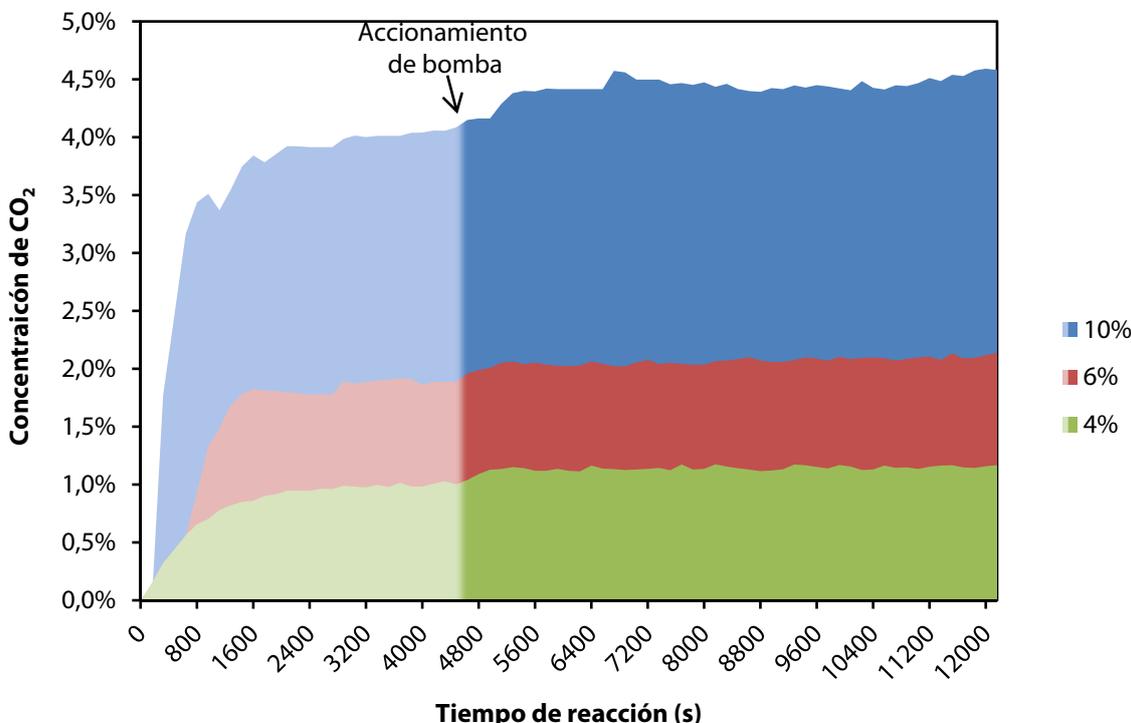


Figura 15. Variación de la concentración de CO₂ en los gases de salida a 550°C, u_r=4,0 y para distintas concentraciones de oxígeno alimentado.

Se propuso la siguiente hipótesis para esclarecer los resultados obtenidos, a fin de dar una explicación al aumento de la formación de coque y la falta de mejoría en el rendimiento a propileno: *La retirada selectiva de hidrógeno a través de las membranas afecta tanto al equilibrio de la reacción de deshidrogenación de propano como a la reacción de formación de coque, siendo más sensible a la retirada de hidrógeno (en las condiciones ensayadas) la formación de coque que la deshidrogenación.* De acuerdo a las Ecuaciones 1 y 3 la velocidad de desaparición de propano para formar coque es más sensible a la presencia de hidrógeno en el lecho. Sin embargo, los resultados encontrados en estudios previos [26] sugieren que, bajo ciertas concentraciones de hidrógeno en el lecho, la cinética de deshidrogenación (lineal, de orden 1 para el H₂) sería más rápida que la de coquización (orden 3,25) y el equilibrio de reacción se desplazaría hacia la formación de propileno sin comprometer la estabilidad del sistema. Esta hipótesis se muestra cualitativamente en la Figura 16

- Deshidrogenación de propano: $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$ Ecuación 1
- Formación de coque: $C_3H_8 \rightarrow 3 CH_{0,5} + 3,25 H_2$ Ecuación 3

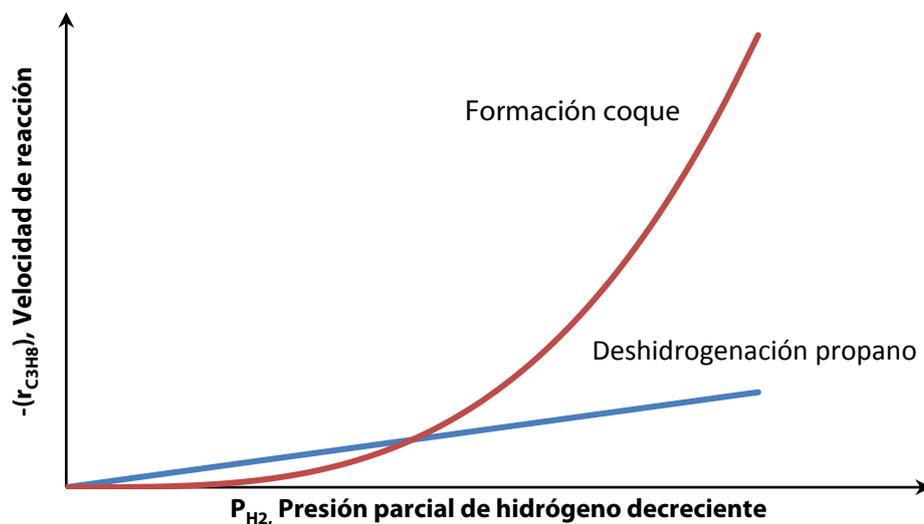


Figura 16. Comparación de la velocidad de desaparición de propano para las reacciones de deshidrogenación y formación de coque.

Como se observa en la Figura 16, la retirada de hidrógeno a través de las membranas, favorecería ambas reacciones (deshidrogenación de propano y formación de coque) pero lo haría relativamente más sobre una reacción u otra en función de la cantidad permeada. Por ello se propusieron una serie de experimentos en los que se regulara la presión de vacío con el objetivo de reducir la cantidad de hidrógeno permeado, y así tratar de trabajar en la zona en la que se ve favorecida la ratio de la reacción de deshidrogenación sobre la de formación de coque.

Esta regulación de presión, estará limitada a la presión parcial del hidrógeno generado en el reactor. Esto es, a partir de una presión de vacío determinada, no se producirá permeación de hidrógeno a través de las membranas puesto que la fuerza impulsora será nula.

De los experimentos realizados en el RLDZ (Figura 17) se concluye que la concentración aproximada de hidrógeno generado es de un 13%, por tanto la presión parcial de hidrógeno dentro del reactor es aproximadamente de 130 mbar. Los ensayos se realizaron de tal forma que la regulación de presión de vacío fuera aproximadamente unos 70 mbar y 35 mbar. Como ya se ha indicado anteriormente, establecer una presión de vacío superior a 130 mbar supondría que la fuerza impulsora fuera nula y no existiría permeación de hidrógeno.

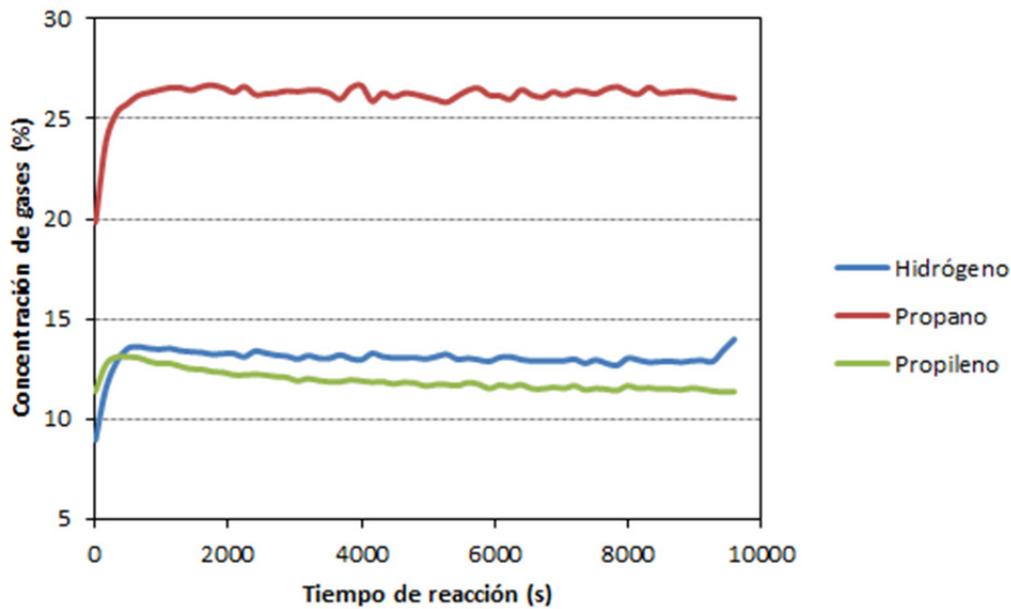


Figura 17. Evolución de la concentración de gases de salida en RLFZ+MB a 550°C, $U_r=4,0$ y concentración de O_2 del 4%.

El efecto de la regulación de presión de vacío se puede observar en la Figura 18 donde se aprecia la variación de la concentración cuando la bomba está en funcionamiento (para 2 presiones de vacío distintas) y cuando no lo está.

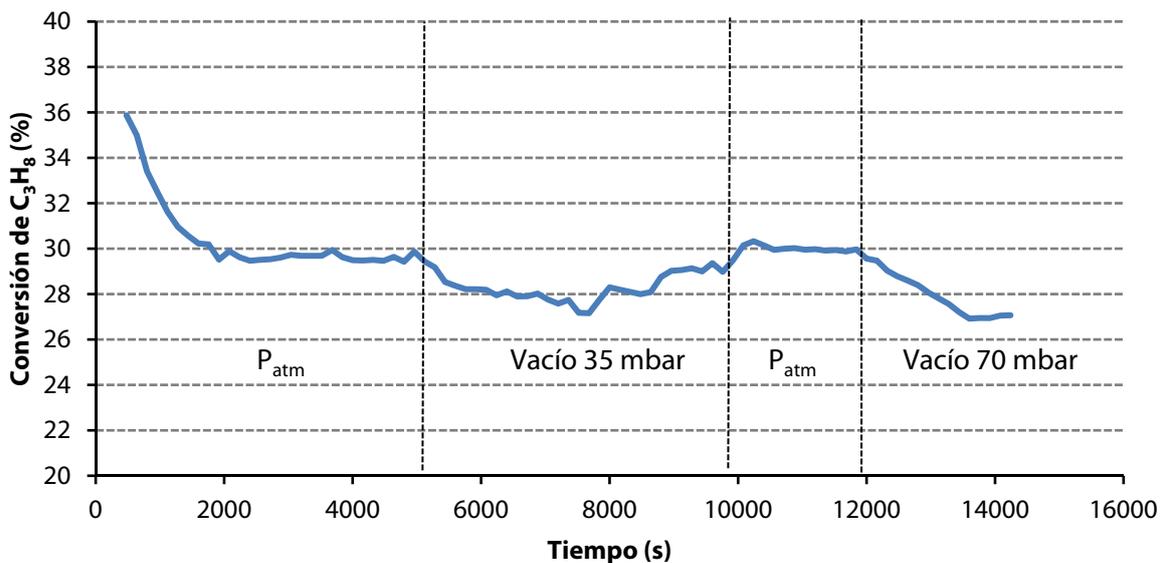


Figura 18. Variación de la conversión de propano con el tiempo en RLFZ+MB a 550°C, $U_r=4,0$, $O_2=6\%$ con regulación de la presión de vacío.

Nótese que cuando cesa el vacío a 35 mbar, la presión en el lado permeado se recupera (hasta alcanzar la atmosférica), de ahí que crezca la conversión de propano. A la vista de los resultados, se concluye que no se ha logrado obtener el punto en el que supuestamente (de acuerdo a la hipótesis) la cinética de la deshidrogenación de propano está favorecida respecto a la cinética de la formación de coque, teniéndose menos conversión para ambos niveles de succión que cuando no se retira hidrógeno.

4.7 Resistencia mecánica de las membranas.

Para determinar que la selectividad a H₂ no varió respecto al resto de gases después de varios ciclos de reacción se realizaron los siguientes ensayos:

- Ensayos de influencia del CO en la permeación: el resultado fue que no existió señal de CO en la corriente permeada ni tampoco una disminución del caudal de hidrógeno permeado.
- Ensayo de permeación de N₂: no se observó señal en el cromatógrafo de nitrógeno en la corriente permeada.
- Comparativa respecto del caudal de argón alimentado y retenido en los distintos ensayos de permeación de hidrógeno. Los datos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Comparativa de caudal de argón en los ensayos de permeación

| Caudal de Ar (mL (STP)/min) | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Alimentado | 416,3 | 416,3 | 416,3 | 416,3 | 416,3 |
| Retenido | 411,9 | 410,5 | 410,9 | 416,0 | 422,2 |

La discordancia entre los datos (en torno al 1% de error) puede ser debida a errores en la medida de caudales en el burbujímetro. El análisis SEM revela cierto contenido de Pd y Ag en el catalizador que puede provenir del desgaste de la capa de Pd durante la fluidización (más información disponible en el Anexo H). No obstante, la erosión de la capa densa no ha supuesto un deterioro en la selectividad de la membrana ni un aumento de la permeabilidad.

4.8 Comparativa de resultados frente a otros trabajos previos.

En la Figura 19 se muestran datos de otros estudios relacionados con la deshidrogenación de propano en comparación con los obtenidos en el presente estudio. El dato de conversión de propano relativa, está calculado como el cociente entre la conversión de propano experimental y la conversión de equilibrio teórica (~40%). Para más información pueden consultarse las referencias señaladas en la misma figura.

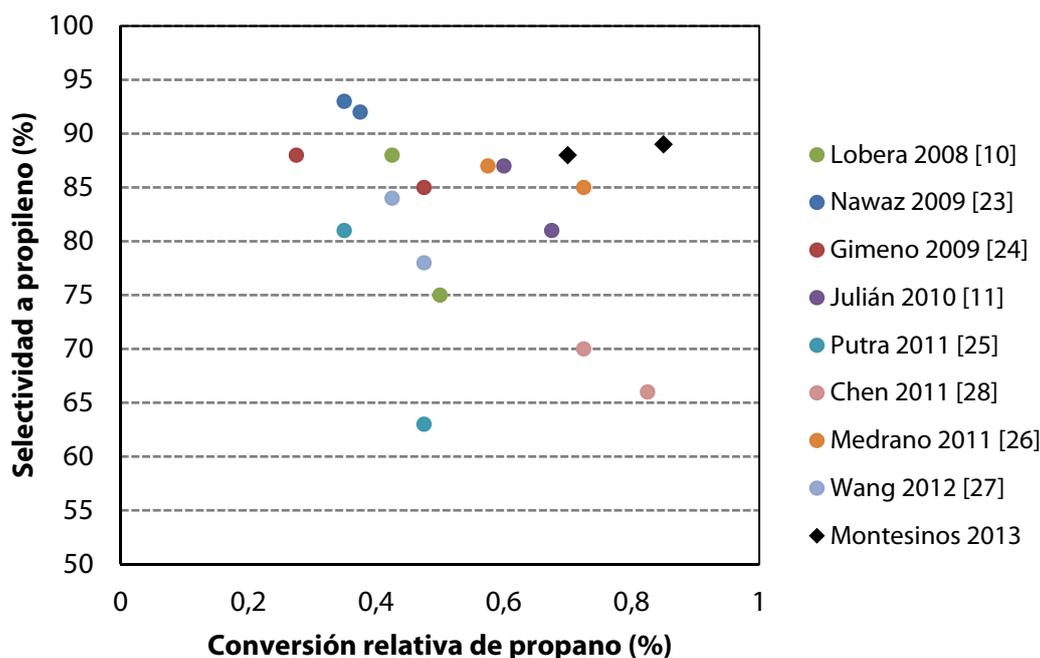


Figura 19. Comparativa normalizada de resultados para la deshidrogenación de propano con los consultados en la literatura.

5 **CONCLUSIONES**

5.1 Conclusiones.

A lo largo de la parte experimental del presente estudio, se han obtenido distintas conclusiones que se plasman a continuación:

- La reacción de deshidrogenación de propano en un RLF convencional sin aporte de oxígeno no permite obtener una actividad catalítica estable con el paso del tiempo a consecuencia de la deposición de coque sobre la superficie activa del catalizador, proveniente de la descomposición de propano, produciendo su desactivación. De este modo, queda justificado el uso del RLFZ para llevar a cabo la reacción.
- Bajo ciertas condiciones de operación relativas a la cantidad de agente oxidante alimentado, el RLFZ es capaz de operar sin pérdida de actividad gracias a la regeneración en continuo del catalizador in situ.
- La implementación de las 2 membranas en el reactor, ha supuesto una extracción selectiva y abundante de hidrógeno, lo que ha supuesto (contrariamente a la premisa de que se mejoraría el rendimiento al desplazar el equilibrio a la formación de propileno) un inconveniente puesto que la tasa de coquización ha aumentado por encima de la de deshidrogenación, disminuyendo el rendimiento global del proceso.
- La capa de Pd-Ag de las membranas actúa como un catalizador para la descomposición de alcanos como se observó al coalimentar H_2/C_3H_6 en los ensayos de inhibición a la permeación, promoviendo la deposición de coque.
- Bajo la hipótesis de que al retirar mayor cantidad de hidrógeno, la reacción de formación de coque se ve favorecida, el estudio de variación de las presiones de vacío (y por tanto de la presión de hidrógeno permeado) determina que la conversión, y por tanto el rendimiento, es muy sensible a este factor.
- La erosión física de la capa de paladio de las membranas no ha supuesto una pérdida de permeoselectividad a hidrógeno.

5.2 Propuestas de futuro.

- Realizar un estudio cinético detallado de la deshidrogenación de propano y de la deposición de coque sobre el catalizador objeto de estudio (Pt-Sn/MgAl₂O₄) para validar o descartar la hipótesis acerca de la concentración óptima de H₂ en el lecho que permite favorecer la deshidrogenación respecto a la desactivación catalítica.
- Estudiar la velocidad de mezcla axial de las partículas de catalizador entre las distintas zonas del lecho mediante ensayos fluidodinámicos con distintas velocidades de gas.
- Estudiar la cinética de regeneración por combustión de coque para el catalizador en cuestión.
- Comparar la cinética de combustión de coque con la velocidad de mezcla axial de sólidos en el RLFZ para evaluar, numéricamente, la capacidad del sistema para regenerar el catalizador en continuo.
- Estudiar las causas que impiden que la deshidrogenación de propano alcance la conversión de equilibrio teórica: posible retromezcla del gas reactivo hacia la zona de regeneración, limitaciones a la transferencia de materia gas-sólido condicionadas por burbujas de gas de gran tamaño, etc.

NOMENCLATURA

| | |
|---|--|
| BC | Balance al carbono [%] |
| dp | Diámetro de partícula [μm] |
| \overline{dp} | Diámetro de partícula promedio [μm] |
| ΔP_{lecho} | Caída de presión en el lecho de catalizador [mm.c.a.] |
| ΔP_{H_2} | Diferencia de presiones parciales de H_2 a ambos lados de la membrana [mbar] |
| $\Delta P_{\text{teórica,máx}}$ | Caída de presión máxima en el lecho [mm.c.a.] |
| ϵ_b | Porosidad del lecho |
| ϵ_{mf} | Porosidad del lecho en condiciones de mínima fluidización |
| F_i | Flujo molar del componente i [mL/min] |
| F_{H_2} | Flujo de permeación de hidrógeno [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\cdot\text{min}$] |
| K | Constante de proporcionalidad |
| L | Longitud total del lecho [cm] |
| μ | Viscosidad del fluido [Pa·s] |
| n_i | Número de átomos de carbono del componente i |
| \varnothing_e | Diámetro exterior [mm] |
| \varnothing_i | Diámetro interior [mm] |
| P_{atm} | Presión atmosférica [bar] |
| P_{H_2} | Presión parcial de hidrógeno [mbar] |
| $P_{\text{vacío}}$ | Presión de vacío por succión en la membrana [mbar] |
| RLF | Reactor de lecho fluidizado convencional |
| RLFDZ | Reactor de lecho fluidizado de dos zonas |
| RLFDZ+MB | Reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membranas |
| ρ | Densidad del gas [g/cm^3] |
| $S_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8}$ | Selectividad a propileno respecto al propano [%] |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) |
| STP | Condiciones estándar (Standard Temperature-Pressure) |
| T | Temperatura del lecho de reacción [$^{\circ}\text{C}$] |
| TCD | Detector cromatográfico por conductividad térmica |
| μ | Viscosidad del gas [Pa·s] |
| u_{gas} | Velocidad superficial del gas (argón) en el lecho [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\cdot\text{s}$] |
| u_{mf} | Velocidad de mínima fluidización [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\cdot\text{s}$] |
| u_0 | Velocidad de ascenso del gas [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\cdot\text{s}$] |
| u_r | Velocidad relativa respecto de la de mínima fluidización. |
| $u_{r,\text{reac}}$ | Velocidad relativa en la zona de reacción |
| $u_{r,\text{reg}}$ | Velocidad relativa en la zona de regeneración |
| W_{cat} | Peso de catalizador [g] |

$X_{C_3H_8}$

Conversión de propano [%]

XRD

Análisis por difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] http://cpmaindia.com/propylene_about.php (Chemicals & Petrochemicals Manufacture's Association of India, *Propileno*, Agosto 2013).
- [2] <http://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/olefins/> (UOP Honeywell, *Olefinas*, Agosto 2013).
- [3] <http://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/olefins/#propylene> (UOP Honeywell, *Propileno*, Agosto 2013).
- [4] http://www.cbi.com/images/uploads/tech_sheets/CatofinDehydrogenation-12.pdf (CB&I, *Catofin Deshydrogenation*, Agosto 2013).
- [5] <http://www.engineering-solutions.airliquide.com/en/about-us-global-engineering-and-construction-solutions/technologies-air-liquide-lurgi-cryo-zimmer/methanol-and-derivatives.html> (Air Liquide, *Metanol y Derivados*, Agosto 2013).
- [6] P. Blanchard, B. Dennet. "Review of Industry, Energy/Feedstocks and Polypropylene". IHS, Mayo 2012).
- [7] Q. Li, Z. Sui, X. Zhou y D. Chen. "Kinetics of propane dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst", *Applied Catalysis: General* 398 (2011). Págs, 18-26.
- [8] Farjoo, F. Khorasheha, S. Niknaddafa y M. Soltani. "Kinetic modeling of side reactions in propane dehydrogenation over Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst", *Scientia Iranica C* (2011) 18 (3). Págs, 458-464.
- [9] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, Y. Schuurman y M. Menéndez. "TAP studies of Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation", *Chemical Engineering Journal* 171 (2011). Págs, 1317-1323.
- [10] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez. "Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis A: General* 349, Issues 1-2, (2008). Págs 156-164.
- [11] I. Julián, J. Herguido, C. Téllez. "Deshidrogenación catalítica de propano en un nuevo reactor multifuncional: lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) con membrana permeable al hidrógeno". *Proyecto de Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza*. 2010
- [12] J.A. Medrano, I. Julian, J. Herguido y M. Menéndez. "Catalytic Propane Dehydrogenation in a Two Zone Fluidized Bed Reactor with Hollow Fibre Palladium Membrane". *Procedia Engineering* 44 (2012), Págs 288-289.
- [13] <http://www.rebresearch.com/hydrogen-membranes.html> (REB Research & Consulting, *Membranas permeables a hidrógeno*, Abril 2013).
- [14] M. P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "Pt-Sn/MgAl₂O₄ as *n*-Butane Dehydrogenation Catalyst in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009). Págs 298-303.
- [15] 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.
- [16] M. W. Weber, C. M. Hrenya. "Computational study of pressure-drop hysteresis in fluidized beds". *Powder Technology* 177 3 (2007), Págs 170-184.
- [17] N. D. Deveau, Yi Hua Ma, R. Datta. "Beyond Sieverts' law: A comprehensive microkinetic model of hydrogen permeation in dense metal membranes". *Journal of Membrane Science* 437 15 (2013). Págs 298-311.
- [18] A.L. Mejdell, M. Jøndahl, T.A. Peters, R. Bredesen, H.J. Venvik. "Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 μ m Pd/Ag 23 wt.% membrane employed in a microchannel membrane configuration". *Separation and Purification Technology* 68 2 (2009).Págs 178-184
- [19] K Hou, R Hughes. "The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes". *Journal of Membrane Science*, 206 1-2 (2002). Págs 119-130
- [20] Qing Li, Zhijun Sui, Xingguo Zhou, De Chen. "Kinetics of propane dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis A: General* 398 1-2 (2011). Págs. 18-26.
- [21] Wei-Hsin Chen, Po-Chih Hsu, Bo-Jhih Lin. "Hydrogen permeation dynamics across a palladium membrane in a varying pressure environment". *International Journal of Hydrogen Energy* 35 11 (2010). Págs. 5410-5418.

- [22] H Amandusson, L.-G Ekedahl, H Dannetun. "Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes". *Journal of Membrane Science* 193 1 (2001). Págs 35-47
- [23] Z. Nawaz, X. Tang, Q. Zhang, D. Wang y W. Fei. "SAPO-34 supported Pt-Sn-based novel catalyst for propane dehydrogenation to propylene", *Catalysis Communications* 10 (2009), Págs, 1925-1930.
- [24] 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.
- [25] M. D. Putra, S. M. Al-Zahrani y A. E. Abasaheed. "Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Al₂O₃-supported Sr-V-Mo catalysts", *Catalysis Communications* 14 (2011). Págs, 107-110.
- [26] J.A. Medrano. "Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas con membrana permeable al hidrógeno para deshidrogenación de propano". *Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, 2011.*
- [27] J. Wang, F. Zhang, W. Hua, Y. Yue y Z. Gao. "Dehydrogenation of propane over MWW-type zeolites supported gallium oxide" *Catalysis Communications* 18 (2012). Págs, 63-67.
- [28] M. Chen, J.L. Wu, Y.M. Liu, Y. Cao y K.N. Fan. "Dehydrogenation of propane in the presence of N₂O over In₂O₃-Al₂O₃ mixed oxide catalysts", *Catalysis Communications* 12 (2011). Págs, 1063-1066.
- [29] A. Basile, F. Galluci y S. Tosti. "Synthesis, characterization, and applications of palladium membranes", *Membrane Science and Technology*, 13 8 (2008).
- [30] <http://www.rebresearch.com/papers/membs/MetMems.html> (REB Research, *Artículo de membranas de paladio*, Octubre 2013).
- [31] D. Kunii y O. Levenspiel. "Fluidization Engineering", Butterworth-Heinemann, Boston, 1991. Chapter 1, Págs.1-13.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. "Fluidized bed reactors with two zones for maleic anhydride production: Different configurations and effect of scale", *Industrial & Engineering Chemistry Resources* 44 (2005). Págs. 8945-8951.
- [36] 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.
- [37] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler y M.P. Gimeno, "Reactor de lecho fluidizado de dos zonas," Patente PCT/ES2009/070241.



Universidad
Zaragoza

Anexos

ANEXO A. REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

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

A.1 Introducción.

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

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

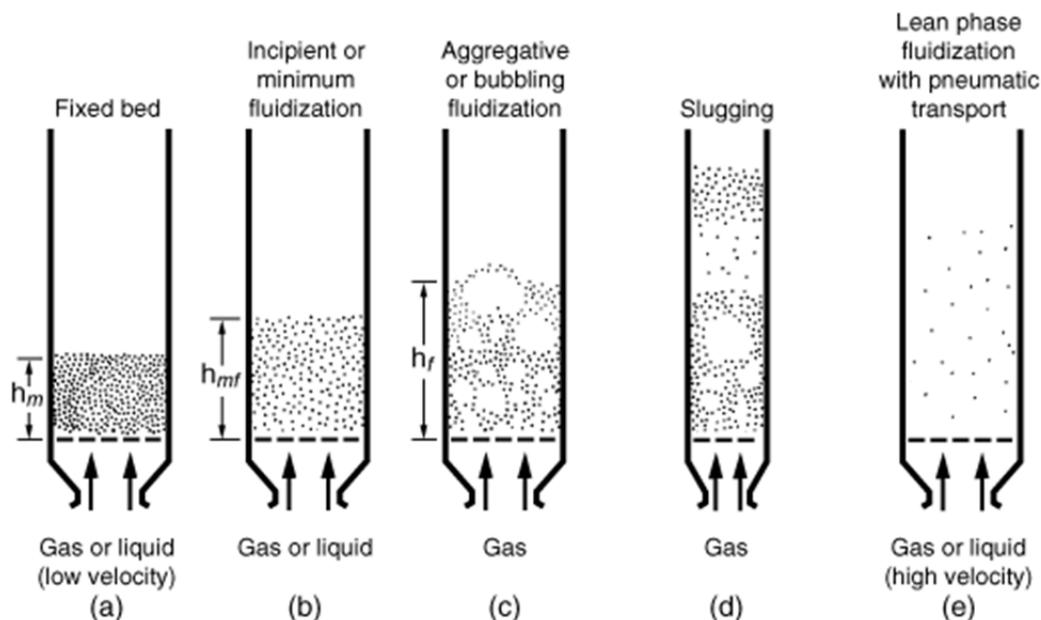


Figura A.1. Esquemas de la fluidización, a) Lecho fijo, b) Lecho de mínima fluidización, c) Lecho fluidizado, d) Lecho "slug", e) Lecho de transporte neumático.

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

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

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

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

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

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

A.2 Reactores de lecho fluidizado de dos zonas.

En el marco de investigación del presente proyecto, el grupo de investigación del CREG de la Universidad de Zaragoza se ha centrado en la investigación de sistemas catalíticos heterogéneos [32-36] basados en deshidrogenación de alcanos y en reformado oxidativo a partir del desarrollo de dos sistemas capaces de generar diferentes atmósferas dentro del mismo lecho, posibilitando el trabajo en continuo en los diferentes procesos investigados. Ambos se registran como el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFZ) (Figura A.2 a) y el reactor de lecho fluidizado de circulación interna (RLCI) (Figura A.2 b). Así, en el año 2008 el CREG consiguió la patente del "reactor de lecho fluidizado de dos zonas" [37], que se caracteriza por poder trabajar con diferentes atmósferas dentro de un mismo espacio físico.

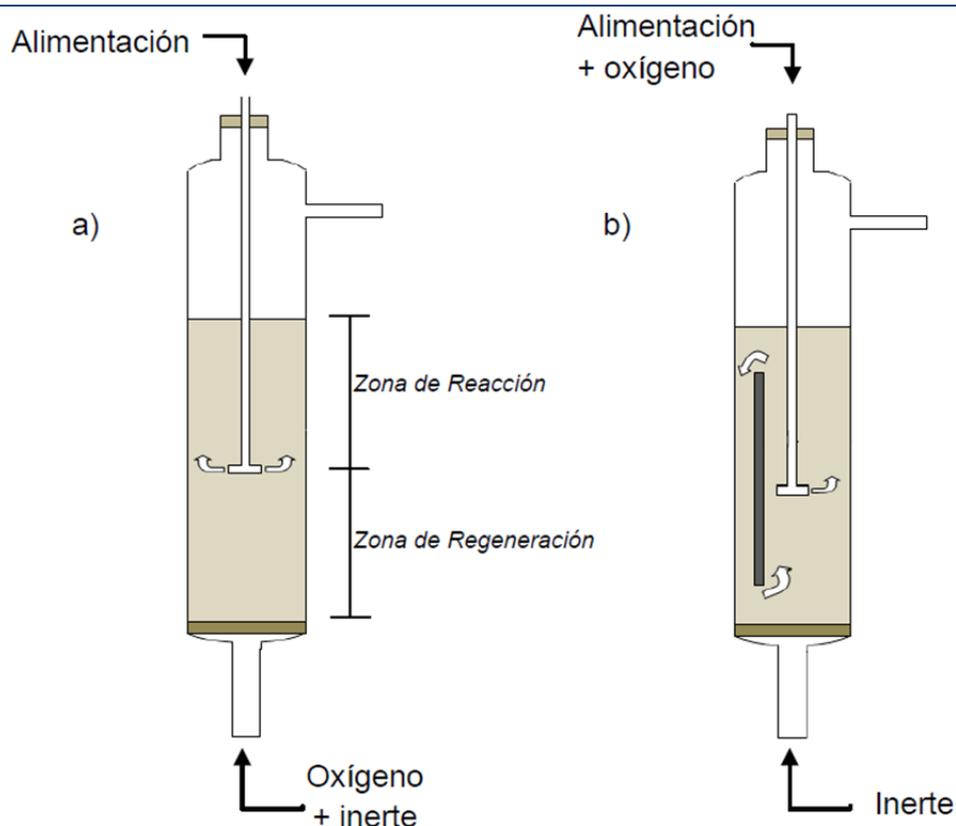


Figura A.2. Diferentes configuraciones de reactores de lecho fluidizado. a) RLFZDZ; b) RLFCL.

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

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

A.3 [Línea investigadora del CREG en Reactores de dos zonas \(RLFZDZ\).](#)

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

En sus inicios, el RLFZ se empleó para llevar a cabo una oxidación catalítica selectiva (acoplamiento oxidativo de metano) [36] puesto que los métodos habituales de operación eran incapaces de controlar el estado de oxidación del catalizador, provocando una pérdida de selectividad al producto deseado. Para ello se emplearon catalizadores tipo redox, posibilitándose la separación de zonas con diferente estado de oxidación en el RLFZ. Así, en una de ellas se produce la reacción de oxidación selectiva, mientras que en la otra se re-oxida al catalizador para dejarlo en su forma reactiva. De esta forma se conseguía controlar el estado de oxidación del catalizador y, por lo tanto, incrementar la selectividad al producto deseado.

Posteriormente quedó demostrado como la selectividad a olefinas (butadieno) se incrementa al usar el RLFZ para la reacción redox de deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre catalizadores de VMgO [32]. Además, se consiguieron aumentar los rendimientos en la oxidación parcial de n-butano para la obtención de anhídrido maleico cuando se empleaba un RLFZ y catalizador comercial VPO [34] respecto a otros sistemas estudiados, como reactores de lecho fijo o de membrana [35].

Otra aplicación que se le dio al RLFZ fue en las reacciones de deshidrogenación de alcanos, más concretamente la de n-butano [33] y propano [35] empleando catalizadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. En estas reacciones la formación de coque provocaba la desactivación del catalizador, pero el uso del RLFZ permitía la existencia de dos zonas. En la superior se producía la reacción de deshidrogenación (coquización), mientras que en la inferior se regeneraba el catalizador añadiendo oxígeno diluido que quemaba por combustión la materia carbonosa que hacía perder reactividad al catalizador.

Más tarde se ideó el RLFZ con cambio de sección entre las zonas de regeneración y reacción. Esta disposición permitía trabajar con diferentes velocidades reducidas en cada zona posibilitando un mayor control del proceso. El hecho de tener una menor sección en la zona de regeneración permitía introducir un menor caudal de agente oxidante diluido, por lo que el caudal total que debía atravesar la zona superior (reacción) era menor, alcanzándose unos mayores tiempos de residencia y, por lo tanto, mayores conversiones en los procesos. Bajo este sistema se estudió la deshidrogenación de alcanos [24], observando una mejora global del proceso en comparación con estudios anteriores.

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

Ampliando el campo de investigación del CREG, se han estudiado sistemas multifuncionales de otras universidades donde destaca la incorporación de membranas en procesos llevados a cabo en lechos fluidizados los cuales han provocado, bien por una distribución selectiva de reactivo o por la retirada selectiva de un producto de la reacción, un aumento en el rendimiento de los procesos llevados a cabo. Bajo este conocimiento el CREG decidió implantar ya en 2005 la tecnología de las membranas en el RLFZ para la deshidrogenación de propano [24, 11, 26]. El objetivo es obtener un incremento en el rendimiento global del proceso, el cual lleva asociado un aumento en la formación de coque, efecto mitigado con el uso del reactor de dos zonas. Así se lograría aunar la principal ventaja que aportan las membranas al proceso (mejora del rendimiento) solucionando el principal inconveniente que éstas poseen (mayor formación de coque) al trabajar con el RLFZ, el cual aportaría su principal ventaja, el poder trabajar en continuo por regeneración in-situ del catalizador en la zona inferior del sistema.

ANEXO B. MEMBRANAS DE PALADIO-PLATA

B.1 Introducción.

Una membrana es una fase permeable, generalmente con forma de film delgado, de una amplia gama de materiales, que comprende desde sólidos inorgánicos hasta diferentes polímeros. Su principal objetivo es controlar el intercambio de materia entre dos fases fluidas adyacentes actuando de forma selectiva como si de una barrera se tratase para separar las diferentes especies, bien por tamizado o mediante un control de la tasa de permeación a su través. Los procesos asociados al transporte a través de la membrana son el resultado de un flujo forzado asociado en su mayoría con gradientes de presión, temperatura, concentración o potencial eléctrico entre las dos fases adyacentes [29].

Gran parte de los progresos asociados a la separación con membranas o reactores de membrana han tenido lugar durante los últimos años, principalmente en el desarrollo de nuevos materiales capaces de soportar elevadas temperaturas y/o tener una elevada resistencia mecánica. Por lo general las membranas inorgánicas ofrecen una serie de ventajas respecto a las orgánicas, como mayor estabilidad a altas temperaturas (>100°C) y buena resistencia química y mecánica. La síntesis de materiales inorgánicos microporosos o densos estables para la preparación de membranas es el factor clave para provocar un incremento en el número de aplicaciones de procesos catalíticos empleando separaciones con membranas.

B.2 Membranas metálicas para permeación de hidrógeno.

El mecanismo de transporte del hidrógeno a través de las membranas metálicas está asociado a la interacción de los átomos de hidrógeno con el metal. El H₂ se disocia sobre la superficie de la membrana y, posteriormente, se disuelve en la matriz del metal. Por último, el hidrógeno mono-atómico difunde hacia el otro lado de la membrana debido a la ΔP_{H_2} a ambos lados de la misma donde se recombina.

Alcanzar el compromiso entre selectividad y permeabilidad es uno de los objetivos en el campo de las membranas. La idea es depositar finas capas de material con elevada selectividad sobre soportes de elevada permeabilidad. De hecho, las membranas porosas son empleadas como soporte para capas muy finas y uniformes de metales selectivos como el paladio o aleaciones de paladio. Estas membranas ofrecen la ventaja de conservar elevadas selectividades a hidrógeno, mejorando su flujo de permeación (Figura B.1).

Una de las aplicaciones actuales de la industria, y que tiene grandes perspectivas de futuro es el uso de estas membranas para obtener hidrógeno de alta pureza o ultrapuro, necesario para la fabricación de semiconductores, o para el proceso Epitaxy (en la fabricación de transistores de unión bipolar) [30]. Una de las aleaciones más prometedoras en la consecución de purezas elevadísimas (impurezas del orden de ppt), aunque a un elevado coste, es la de Pd-Ag.

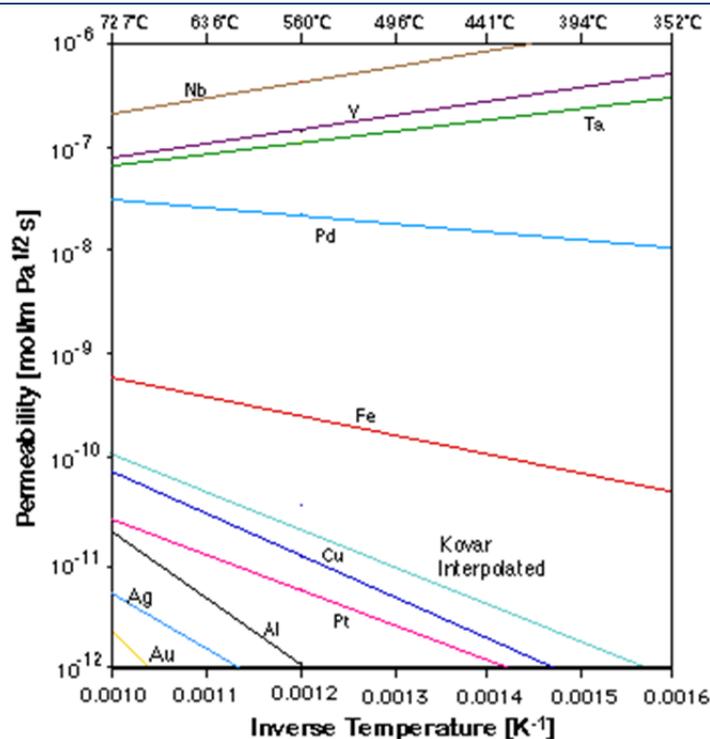


Figura B.1. Permeabilidad de membranas de distintos metales elaboradas por REB Research [30].

B.3 Ensayos de permeación.

El cálculo de las cantidades de hidrógeno permeado a través de las membranas en los distintos ensayos de permeación presentados en la Memoria se realizaron por 3 métodos diferentes, que se describen a continuación:

- *Medida directa del caudal de hidrógeno (Método 1):* Se utilizó un burbujímetro diseñado para caudales entre 10-100 mL/min. Sin embargo, este método no permitió que en los experimentos en reacción de deshidrogenación se pudiera medir el caudal con buena precisión. El caudal de hidrógeno generado en reacción no permitía obtener más de 10 mL de hidrógeno permeado por lo que no se pudo medir con este método.
- *Medida de concentración de hidrógeno por cromatografía (Método 2):* Para poder determinar la cantidad de hidrógeno permeado mediante el cromatógrafo de gases es necesaria su dilución, pues la corriente de salida de la bomba es de hidrógeno puro, y el cromatógrafo satura la señal del pico de hidrógeno para concentraciones superiores al 13% aproximadamente. Es por ello que se utilizó argón como gas diluyente en la cantidad necesaria para poder obtener un pico representativo de la concentración de hidrógeno.
- *Medida de la cantidad de hidrógeno por diferencia (Método 3):* También se puede establecer la cantidad de hidrógeno permeado calculado como diferencia entre la cantidad de hidrógeno alimentada y la cantidad de hidrógeno retenida (medida mediante cromatografía).

El método utilizado en los ensayos de permeación (y presentados en la Memoria) para calcular el flujo de hidrógeno permeado es el de determinación de la concentración de hidrógeno en la corriente de salida de la bomba por cromatografía. En la Figura B.2 se muestra la comparativa de los tres métodos para un ensayo de permeación a 550°C.

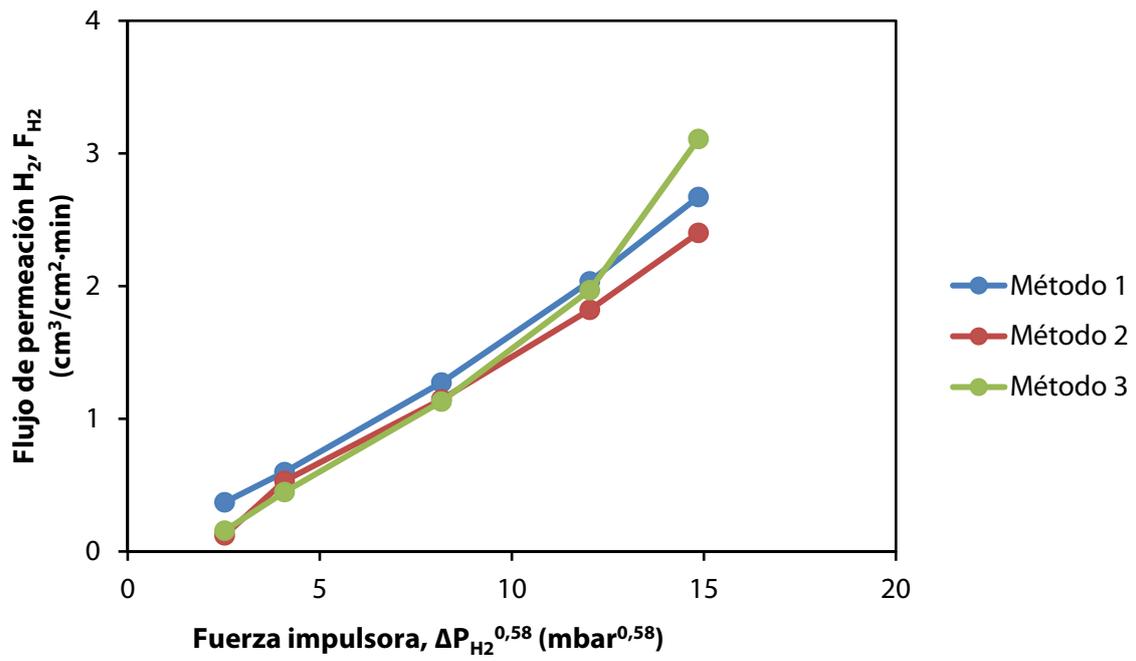


Figura B.2. Comparativa del flujo de permeación para distintos métodos a 550°C.

ANEXO C. INSTALACIÓN

C.1 Equipos de la Instalación.

En la Figura C.1 se presenta el esquema de la instalación, dividida por secciones, utilizada en la reacción de deshidrogenación de propano.

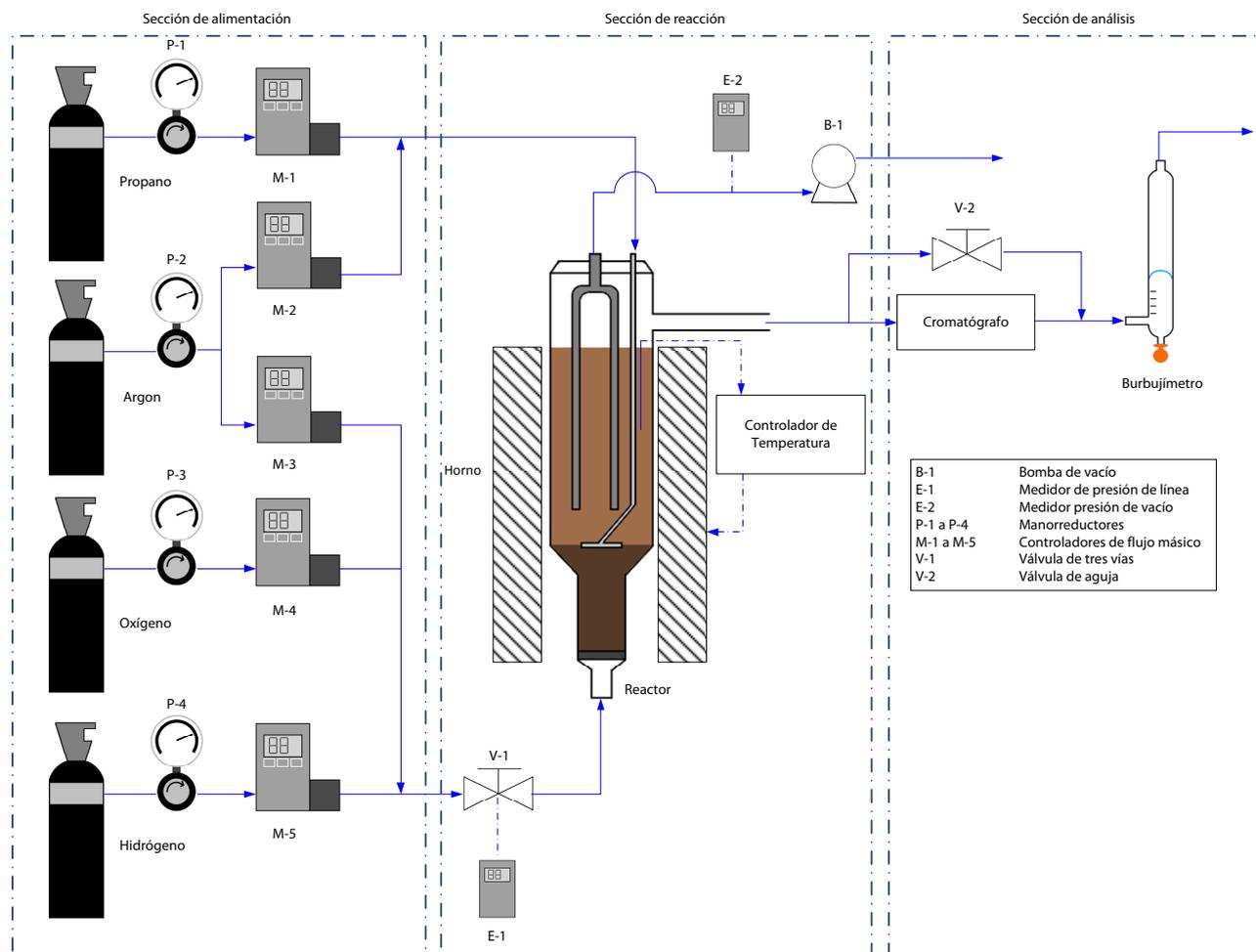


Figura C.1. Esquema básico de la instalación experimental.

Como se observa en la Figura C.1 la sección de alimentación está compuesta por las bombas de reactivos (se detallan en el apartado siguiente C.2) y los equipos que regulan el caudal de salida de las mismas. Estos equipos son los manorreductores que permiten regular la presión de salida de los gases de las bombas y posteriormente en la línea de alimentación se encuentran los controladores de flujo másico que permiten controlar el caudal de cada reactivo alimentado al reactor.

Los manorreductores son los que se suministran con las bombas y los medidores de flujo másico son independientes para cada reactivo y se detallan en la Tabla C.1.

Tabla C.1. Medidores de flujo en la sección de alimentación.

| Medidor de flujo | Modelo | Fabricante | Compatibilidad |
|------------------|-----------|------------|---|
| M-1 | 5850TR | Brooks® | He 0-400 cm ³ (STP)/min |
| M-2 | 5850TR | Brooks® | He 0-1000 cm ³ (STP)/min |
| M-3 | 5850TR | Brooks® | C ₃ H ₈ 0-100 cm ³ (STP)/min |
| M-4 | MC-Series | Alicat | O ₂ 0-20 cm ³ (STP)/min |
| M-5 | MC-Series | Alicat | CH ₄ 0-100 cm ³ (STP)/min |

Los medidores M-1, M-2 y M-3 (*Brooks® Model 5850TR*) son modelos que necesitan de un controlador externo (*Four Channel Read Out Mod. 0154, Brooks Instrument*), en los cuales se establece el porcentaje de apertura de la válvula del medidor, y no el caudal deseado, por lo que previamente deben ser calibrados. Los medidores M-4 y M-5 son medidores digitales en los cuales se especifica directamente el caudal deseado. En la Imagen C.1 se muestran estos equipos.



Imagen C.1. De izquierda a derecha: Controlador digital de flujo másico (Alicat Scientific), medidor analógico (Brooks Instrument) y controlador digital de flujo másico (Brooks Instrument).

En la sección de reacción se distingue en primer lugar una válvula de tres vías (V-1) con la cual poder registrar la sobrepresión dentro del reactor mediante el transductor de presión por membrana (E-1). Posteriormente se encuentra el propio reactor multifuncional alojado dentro de un horno eléctrico de 6cm de diámetro interno y 40cm de altura realizado en acero inoxidable y calentado por resistencias eléctricas internas rodeadas por una camisa cerámica. Dentro del reactor se sitúa un termopar tipo K conectado al controlador PID de temperatura, mientras que conectada a las membranas de paladio está la bomba de vacío (B-1) para generar la diferencia de presión a ambos lados de las membranas, midiéndose esta presión de vacío en el vacuómetro (E-2). Las características de cada uno de los equipos e imágenes de los mismos se detallan en la Tabla C.2 y en la Imagen C.2 respectivamente.

Tabla C.2. Equipos de la sección de reacción.

| Equipo | Modelo | Fabricante |
|----------------------------|--------|------------|
| E-1 | P445 | Digitron |
| E-2 | DVR 2 | Vacuubrand |
| Controlador T ^a | 3116 | Eurotherm |
| B-1 | 2P-3 | Telstar |



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

La sección de análisis está conformada por el cromatógrafo de gases μ GC-R3000 (*SRA Instruments*) de con su correspondiente software "*Soprane*". Éste consta de tres canales formado por sendos módulos que incluyen tres columnas (MS5A 10mBF, PPQ 8m Var, Al_2O_3 10mBF) acoplados a un detector de conductividad térmica (TCD) y una bomba de vacío para la toma de muestras (Imagen C.3). Además del cromatógrafo también hay en esta sección una válvula de aguja (V-2) con la que controlar la sobrepresión de la línea de reacción y así desviar parte del flujo hacia la entrada del cromatógrafo y un burbujímetro para la medición del caudal total de salida del sistema.



Imagen C.3. Cromatógrafo de gases μ GC-R3000 de SRA Instruments.

C.2 Relación de reactivos.

En las siguientes tablas se indican detalladamente la relación de reactivos utilizados en la reacción de deshidrogenación de propano, las botellas usadas en la calibración de los equipos, así como otros compuestos usados en los ensayos de permeación de las membranas.

Tabla C.3. Reactivos usados en la reacción

| Compuesto | Fabricante | Pureza (%) | Estado |
|------------------|-------------|------------|--------|
| Argón | Linde S.A. | 99.999 | Gas |
| Hidrógeno | Praxair S.A | 99.999 | Gas |
| Oxígeno | Linde S.A. | 99.999 | Gas |
| Propano | Linde S.A. | 99.95 | Gas |

Tabla C.4. Composición (según fabricante) de la botella patrón de calibración del cromatógrafo de gases.

| Compuesto | Fabricante | Composición (%) | Estado |
|-----------------|------------|-----------------|--------|
| Hidrógeno | Linde S.A. | 9.347 | Gas |
| CO | | 2.024 | |
| CO ₂ | | 2.055 | |
| Propano | | 30.11 | |
| Propileno | | 10.02 | |
| Etileno | | 1.967 | |
| CH ₄ | | 1.966 | |
| Argón | | Resto | |

Tabla C.5. Compuestos usados en permeación.

| Compuesto | Fabricante | Pureza (%) | Composición (%) | Estado |
|--------------------|-----------------|------------|-------------------------|--------|
| CO/CO ₂ | Linde | | CO (5.024) | Gas |
| | | | CO ₂ (5.039) | |
| Nitrógeno | Air Liquide S.A | 99.999 | - | Gas |
| Propileno | Alphagaz | 99.5 | - | Gas |

ANEXO D. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En este apartado se especifican los aspectos concernientes al catalizador, tales como su composición, estudio fluidodinámico, morfología y propiedades catalíticas. Nótese que la síntesis y estabilización del catalizador no han sido objeto del presente proyecto, por lo que se incluye un resumen al respecto.

D.1 Síntesis y estabilización.

El soporte de $MgAl_2O_4$ fue sintetizado a partir de nitratos hidratados de aluminio y magnesio, ambos comerciales, según el método descrito por Medrano [26]. Tras realizar la síntesis del soporte se procedió a la impregnación secuencial del catalizador en sendas disoluciones de estaño (0,3 % en peso) y platino (0,3 % peso). Para ello, se empleó el método de impregnación conocido como "impregnación a humedad incipiente", el cual consiste en impregnar únicamente el volumen de poros de un soporte sólido catalítico empleando una disolución de un metal que actúa como catalizador.

Para estabilizar el catalizador se aplicaron sucesivos ciclos de reducción, reacción y regeneración de tal forma que se obtenga un catalizador gastado que asegure un comportamiento reproducible con el paso del tiempo, es decir, que posea unas propiedades catalíticas estables. Durante la etapa de reacción se producen reacciones secundarias como la de craqueo térmico y la de formación de coque que provocan la desactivación del catalizador al inhibir la actividad de los metales catalíticos con una consecuente pérdida de actividad. Para eliminar este coque es necesaria una etapa de oxidación en la cual se produce la combustión completa del mismo por reacción con el oxígeno, desprendiéndose toda la materia carbonosa del catalizador en forma de CO_2 . Además de quemar todo el coque, en esta etapa también se produce la oxidación de los metales catalíticos (Pt, Sn). El problema se encuentra en que la especie activa del catalizador es la forma reducida del platino y el estaño (estado de oxidación cero), por lo que al encontrarse oxidados no muestran actividad catalítica. Por eso es necesaria una etapa de reducción con hidrógeno previa a la etapa de reacción. En ésta se reactivan los centros catalíticos de Pt y Sn al formarse la especie activa del catalizador.

D.2 Propiedades catalíticas.

El soporte es un material cerámico poroso de elevada superficie específica y una muy buena interacción con la fase metálica, lo que le permite obtener un alto grado de dispersión de los componentes activos, básico para tener un catalizador activo y selectivo en la reacción de deshidrogenación. Destacan, además, su elevada resistencia química y mecánica, su elevado punto de fusión y su baja acidez. Es la incorporación del magnesio (metal alcalinotérreo) el que le confiere un carácter neutro, limitando la aparición de reacciones secundarias como la de craqueo térmico o la de formación de coque en comparación con otros soportes más ácidos como la alúmina. Es por todo ello que la espinela de $MgAl_2O_4$ resulta ser idónea para llevar a cabo reacciones de este tipo.

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

D.3 Morfología y composición

Para la determinación de la morfología de las partículas de catalizador, se recurrió al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, más concretamente al Servicio de Microscopía Electrónica. Este servicio cuenta con equipos de última generación que permiten realizar observaciones de las partículas al detalle para observar su morfología, defectos e incluso detallar su composición elemental mediante un análisis semi-cuantitativo. A continuación se presentan imágenes y figuras en las que se detallan estos aspectos.

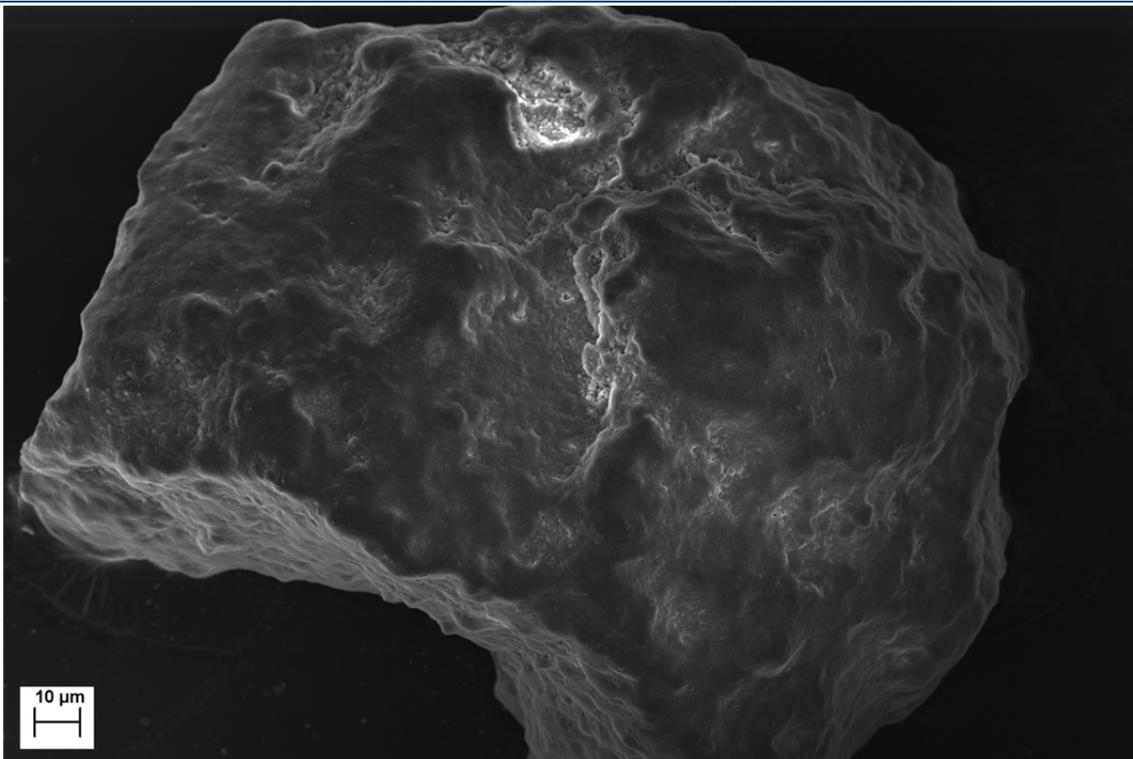


Imagen D.1. Partícula de Pt/Sn-MgAl₂O₄ tomada a 463 aumentos.

En la Imagen D.2 se presenta un detalle de la superficie del catalizador tomada mediante el detector de electrones retrodispersados del microscopio electrónico. En ella se observan puntos claros, correspondientes a los elementos químicos más pesados. En la Figura D.1 se presenta el análisis elemental semi-cuantitativo de varios puntos para identificar dichos elementos más claros.

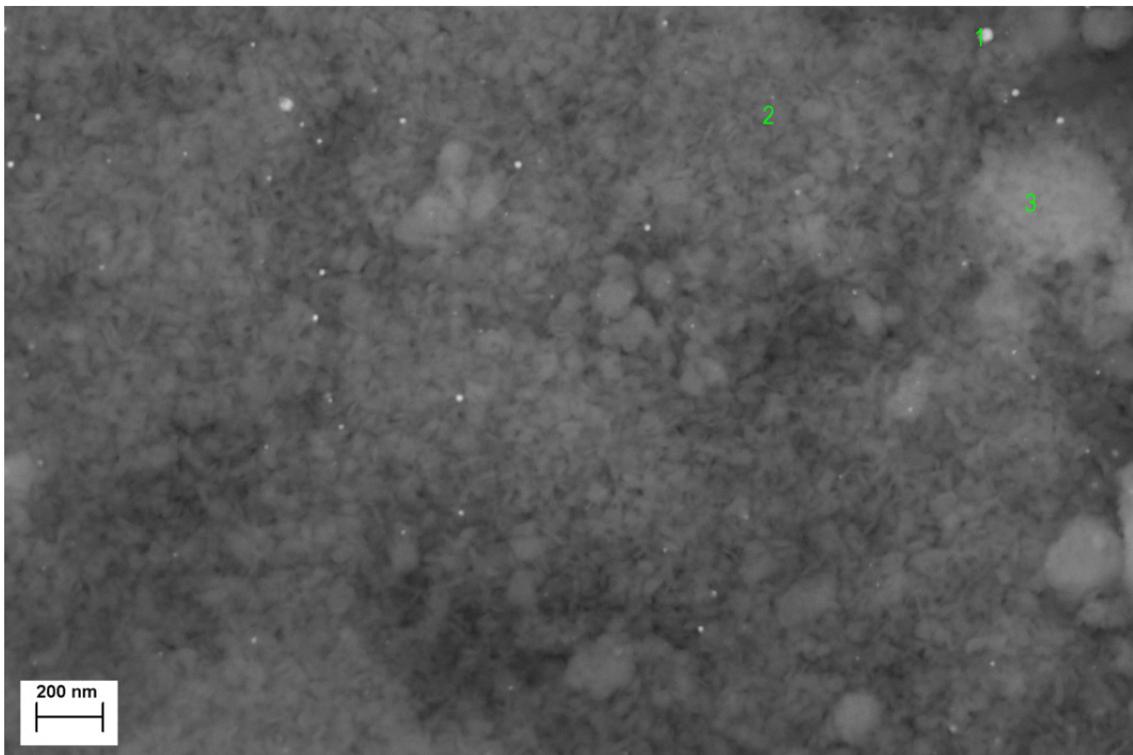


Imagen D.2. Detalle superficial del catalizador tomada a 33280 aumentos en el que se identifican varios puntos 1, 2 y 3 para realizar su análisis elemental.

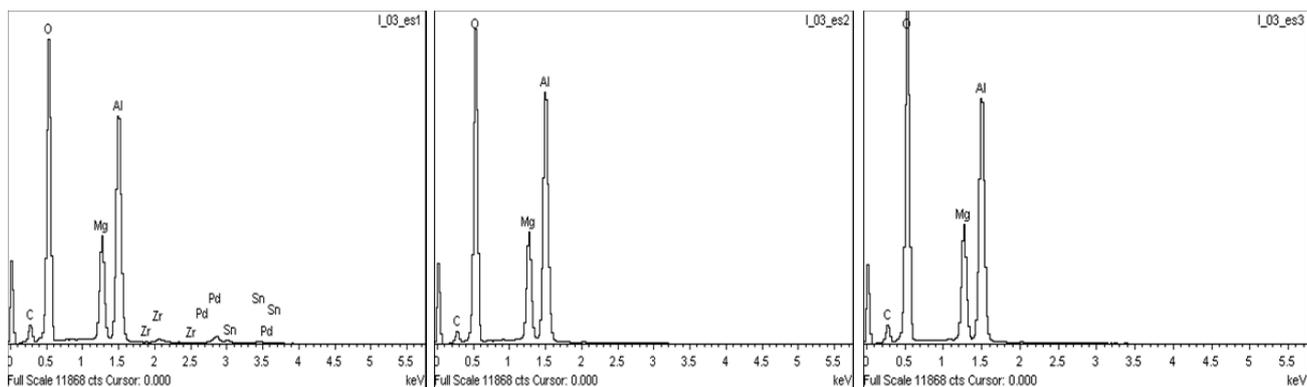


Figura D.1. Análisis elemental de los puntos marcados en la Imagen D.2. De izquierda a derecha: Puntos 1, 2 y 3.

En la Figura D.1 se observa que el punto más brillante corresponde a la parte del catalizador donde están impregnados el estaño y platino. En el análisis aparecen además del estaño otros elementos como el circonio y el paladio, según el técnico del Servicio de Microscopía Electrónica (SEM), pueden ser otros elementos cuyos picos de detección se solapan o interfieren, como en este caso interfieren con el platino.

Puede observarse en la Imagen D.2 como los puntos 2 y 3 parecen tener diferente composición (al tener distinta apariencia). El análisis cualitativo muestra que sus composiciones son similares, si acaso con una mayor concentración de carbono en el punto 3. Sin embargo esta variación de carbono es testimonial en comparación con el contenido en carbono que presenta la superficie de una partícula coquizada, La Imagen D.3 muestra la acumulación de coque sobre un centro activo del catalizador, depositado en forma de nanoestructura cilíndrica o nanotubo.

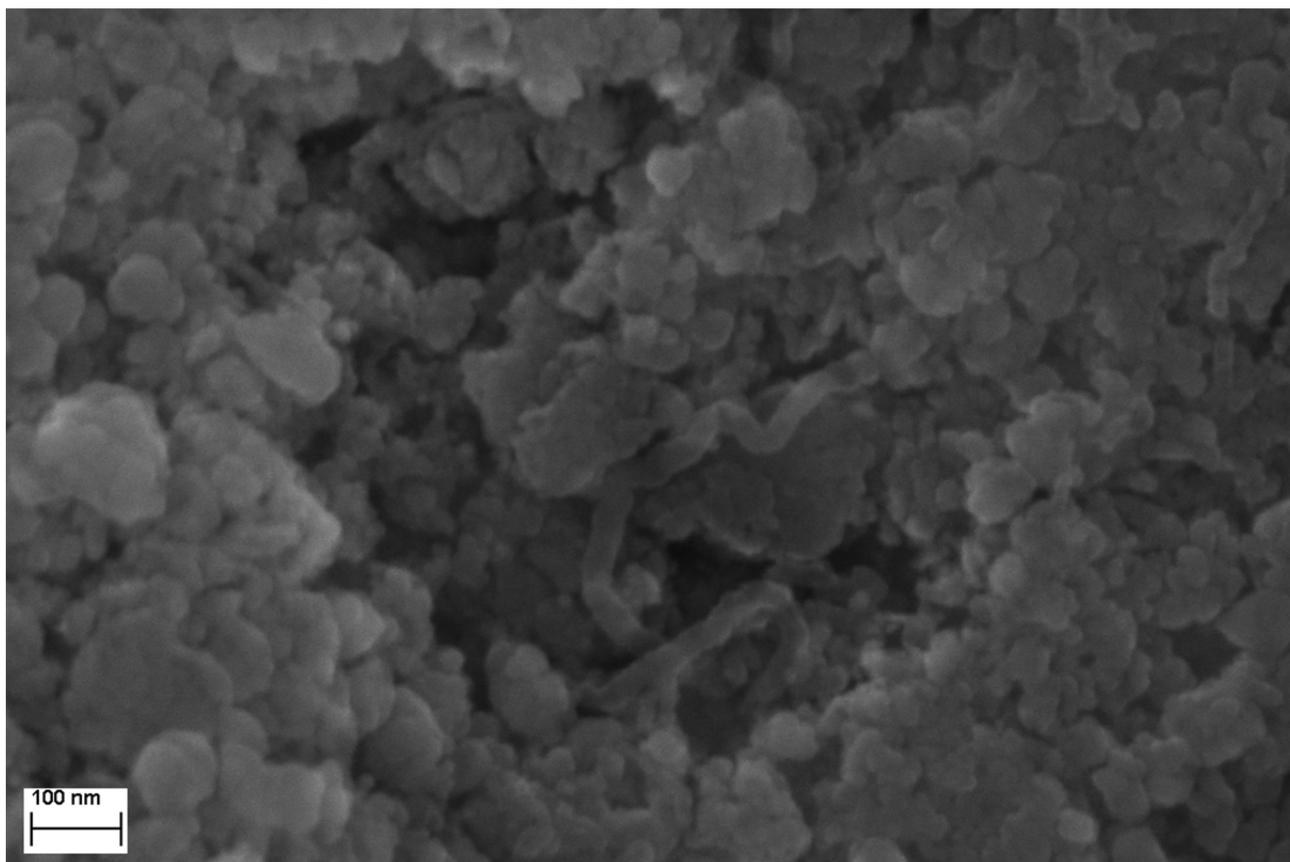


Imagen D.3. Detalle superficial del catalizador tomada a 78880 aumentos en el que se identifica un nanotubo de carbono.

Mediante la técnica XRD (*X-Ray Diffraction*) se obtiene información acerca de las propiedades estructurales, tamaño y orientación de las fases cristalinas de una muestra. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 5 a 50 nm sobre la muestra, siendo difractado por las fases cristalinas presentes en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y del ángulo de difracción. La identificación de dichas fases se realiza mediante comparación con diversos patrones. Los espectros de difracción de rayos X han sido realizados en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para poder seleccionar la radiación CuKalfa1,2. Las medidas se han realizado barriendo el ángulo de 10° a 90° a una velocidad de 0,03 °/s.

Los resultados que ofrece la espinela de MgAl₂O₄ al ser sometida al ensayo de caracterización XRD se muestra en la Figura D.2. En ella se representa el barrido de intensidad del producto obtenido así como los picos de intensidad que debe ofrecer en el caso de tratarse de una sustancia de elevada pureza (patrón). Por comparativa de ambas intensidades queda demostrado que la calidad de la espinela es alta.

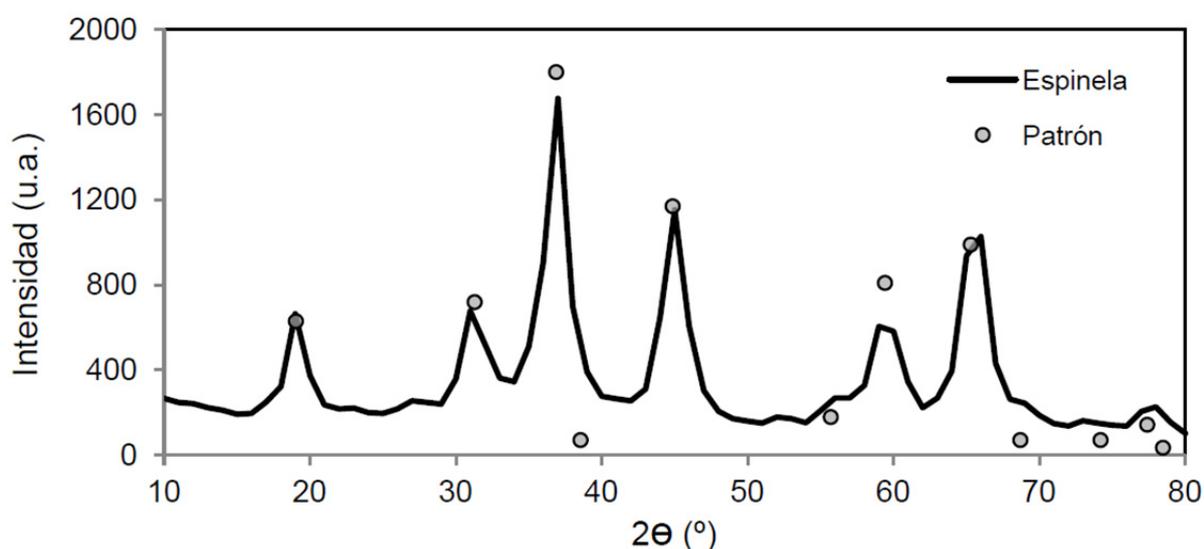


Figura D.2. Espectro de difracción de rayos X para una muestra de MgAl₂O₄

D.4 Distribución de tamaños de partícula

Para determinar la distribución de diámetros de partícula, se utilizaron varios de tamices de distinta luz de malla, pesando en cada caso la fracción de sólidos que los atravesaron. Los resultados se muestran en la Tabla D.1

Tabla D.1. Distribución de tamaños de partícula.

| Luz de malla (µm) | Peso sólido (g) | Fracción (%) | Fracción acumulada (%) |
|-------------------|-----------------|---------------|------------------------|
| 250 | 0,0 | 0,00 | 0,00 |
| 200 | 0,0 | 0,00 | 0,00 |
| 160 | 0,1 | 0,15 | 0,15 |
| 125 | 40,4 | 59,32 | 59,47 |
| 100 | 8,9 | 13,07 | 72,54 |
| 80 | 17,2 | 25,26 | 97,80 |
| 40 | 1,5 | 2,20 | 100,00 |
| Total | 68,1 | 100,00 | 100,00 |

El diámetro promedio de partícula se calcula mediante la expresión de la Ecuación D.1.

$$\overline{d_p} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{d_{p_{i-1}}}} \quad \text{Ecuación D.1}$$

Donde:

- x_i : fracción de sólido tamizado.
- d_{p_i} : luz de malla del tamiz. Nótese que se calcula sobre $d_{p_{i-1}}$ porque la fracción corresponde a la luz de malla del tamiz anterior.

El valor de diámetro de partícula promedio obtenido, y que es válido para el cálculo de la velocidad de mínima fluidización es:

$$\overline{d_p} = 132,25 \mu\text{m}$$

D.5 Estudio fluidodinámico.

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

Debido al fenómeno de histéresis que surge en los ciclos de fluidización – defluidización [16], los experimentos se realizaron a partir del lecho aflojado para evitar la sobrepresión generada si el ensayo se realiza a partir del lecho empaquetado.

A la hora de realizar el ensayo en el laboratorio hay que tener en cuenta que la pérdida de carga total generada es debida a dos componentes: la pérdida de carga asociada al propio lecho y la pérdida de carga asociada a la placa distribuidora ($\Delta P_{\text{Total}} = \Delta P_{\text{lecho}} + \Delta P_{\text{Placa}}$). La relativa a la placa distribuidora posee la característica de ser proporcional al caudal de gas que la atraviesa ($\Delta P_{\text{Placa}} = K \cdot Q_{\text{gas}}$), por lo que restada a la total, que es la que realmente se mide, es posible conocer la pérdida de carga del lecho, que debe mantenerse constante e igual al cociente entre peso del lecho y sección de paso una vez alcanzado el estado de lecho fluidizado. Esta pérdida de carga asociada a la del lecho viene dada por la ecuación de Ergun (Ecuación D.2).

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{(1 - \epsilon_b)^2 \cdot \mu \cdot u_0}{\epsilon_b \cdot (\phi_s \cdot dp)^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \epsilon_b) \cdot u_0^2 \rho}{\epsilon_b^3 \cdot (\phi_s \cdot dp)} \quad \text{Ecuación D.2}$$

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

En dicha ecuación, al trabajar en régimen laminar es posible desprejiciar el segundo sumando respecto del primero, quedando así una ecuación lineal con respecto a la velocidad ascensional del gas. Sin embargo, al aumentar u_0 se alcanza un máximo de ΔP , momento en el cual estamos en condiciones de lecho fluidizado. Esto es debido a que la porosidad del lecho aumenta, pasando de ϵ_b a ϵ_{mf} , resultando una disminución de la presión P , es en ese momento donde la pérdida de carga debida al lecho debe ser igual al cociente entre el peso neto de lecho y la sección de paso del gas. En la Figura D.2 se muestra la pérdida de carga experimental debida a la placa distribuidora.

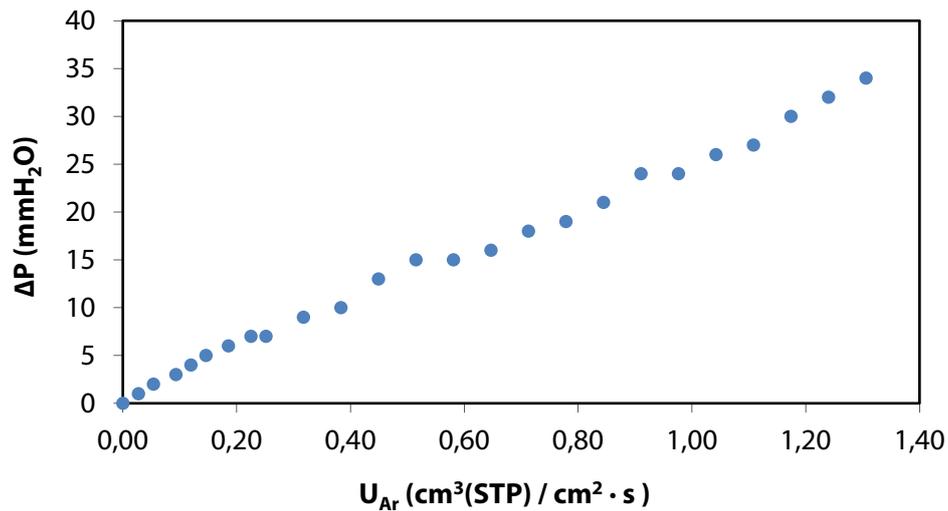


Figura D.3. Pérdida de carga debida a la placa distribuidora usando argón como gas de ensayo a 550°C.

Para calcular la pérdida de carga debida al lecho, se realizaron ensayos a 550°C y a 575°C, tanto para el sólido coquizado como sin coquizar. En las Figuras D.3 y D.4 se muestran los distintos ensayos comparando la pérdida de carga total con la pérdida de carga del lecho calculada por diferencia entre la pérdida de carga total y la debida a la placa tanto para el sólido coquizado como sin coquizar.

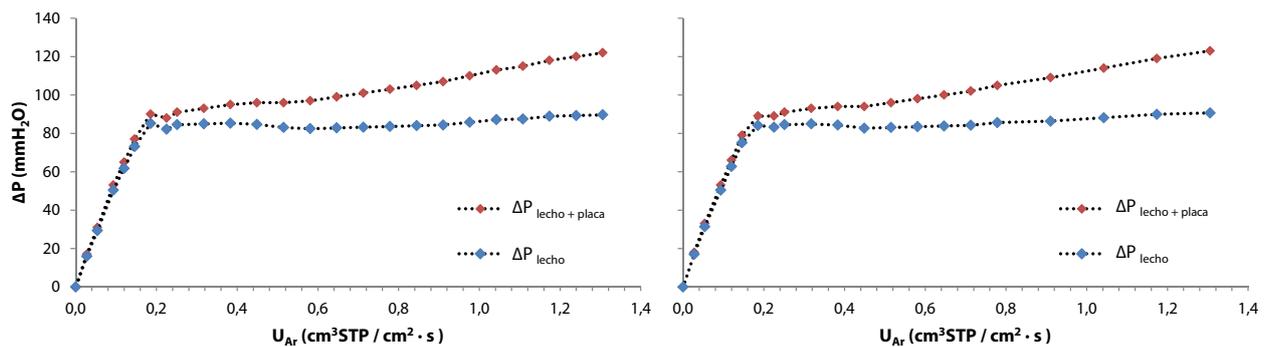


Figura D.4. Pérdida de carga total y del lecho de catalizador coquizado. A la izquierda a 550°C y a la derecha a 575°C.

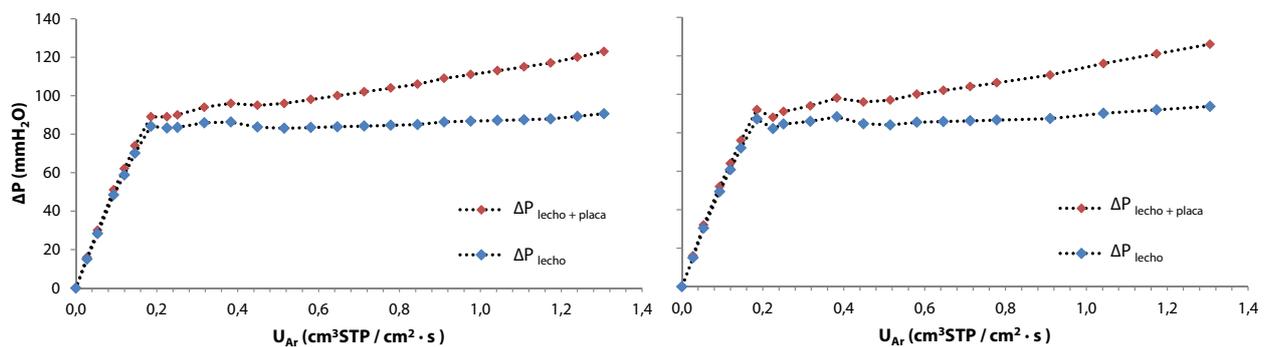


Figura D.5. Pérdida de carga total y del lecho de catalizador sin coquizar. A la izquierda a 550°C y a la derecha a 575°C.

Debido a ello es posible determinar u_{mf} gráficamente como el punto de corte entre la curva de pérdida de carga en su tramo lineal y la pérdida de carga teórica. Como se indica a continuación, el peso total de catalizador coquizado es mayor que el catalizador sin coquizar puesto que en este último el coque está eliminado, es por ello que las pérdidas de carga teóricas máximas son diferentes:

$$\Delta P_{teórica,max}(coquizado) = \frac{47,1 \text{ g}}{5,536 \text{ cm}^2} = 85,02 \text{ mmH}_2\text{O}$$

$$\Delta P_{teórica,max}(sin \text{ coquizar}) = \frac{46,79 \text{ g}}{5,536 \text{ cm}^2} = 84,51 \text{ mmH}_2\text{O}$$

$$\text{Sección de paso} = \pi \cdot R^2 = \pi \cdot \left(\frac{2,655 \text{ cm}}{2} \right)^2 = 5,536 \text{ cm}^2$$

En la siguiente Figura D.5 se muestra el procedimiento para determinar la u_{mf} para el ensayo realizado a 550°C para el sólido sin coquizar, y en la Tabla D.1 se detallan los valores de u_{mf} para éste y el resto de experimentos calculados con el mismo procedimiento.

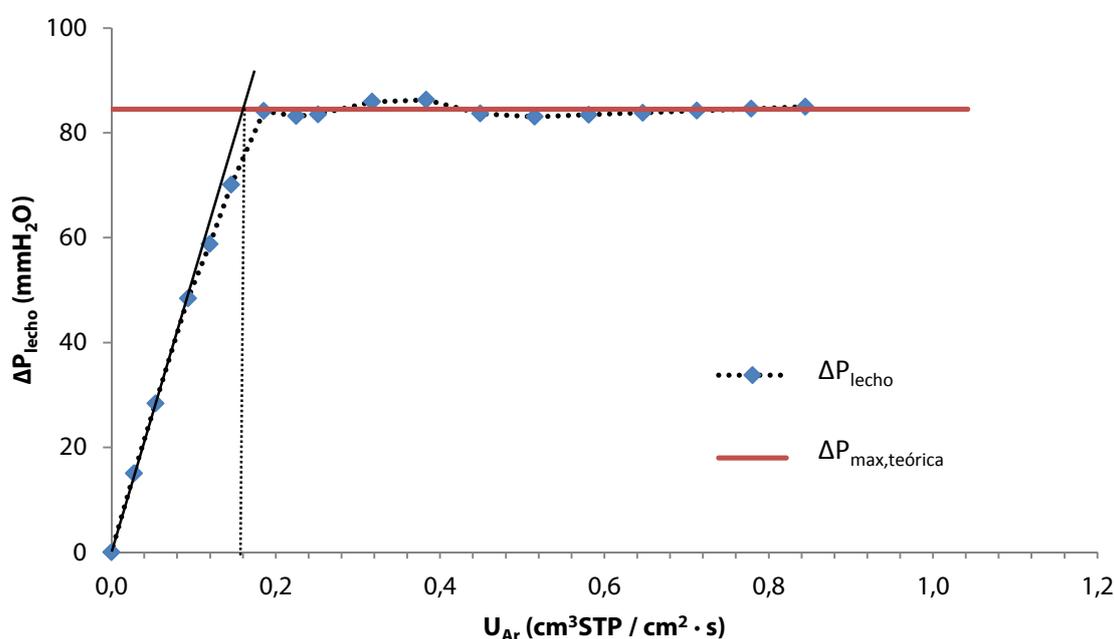


Figura D.6. Cálculo de la velocidad de mínima fluidización para el sólido sin coquizar a 550°C usando argón como gas.

Tabla D.2. Resumen de resultados de velocidad de mínima fluidización ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

| | 550°C | 575°C |
|----------------------------|-------|-------|
| Sólido coquizado | 0,165 | 0,161 |
| Sólido sin coquizar | 0,177 | 0,171 |

El dato que se tomará para los experimentos en reacción, es el dato del sólido sin coquizar a la temperatura de trabajo en cada caso, pues se fijará la velocidad relativa en la zona de regeneración del reactor en la que el sólido está regenerado.

ANEXO E. CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

En el presente anexo se van a detallar las calibraciones necesarias a llevar a cabo en el equipo experimental para la obtención de resultados. De entre todos los equipos especificados en el Anexo C, están sujetos a calibraciones previas los medidores de flujo y el cromatógrafo de gases. En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos en las calibraciones.

E.1 Calibración de medidores de flujo digitales.

Además de los controladores de flujo que se rigen por la apertura de la válvula, también se dispone de medidores-controladores digitales de gran precisión. Estos últimos se encuentran calibrados internamente para una gran cantidad de gases. Al seleccionar el gas de trabajo, el caudal marcado a la salida del medidor-controlador corresponde al caudal en condiciones estándar de 25°C y 1atm. Se realizan calibraciones para determinar si realmente el caudal marcado corresponde al caudal real de salida o existe alguna desviación a considerar para ello se varía el valor de caudal del medidor y se registra el caudal de salida para cada valor en un burbujímetro. Posteriormente se corrigen los caudales para asociarlos a las condiciones estándar de operación.

A continuación en las Figuras E.1 y E.2 se presentan las rectas de calibración de los distintos medidores digitales según los reactivos para los que son utilizados.

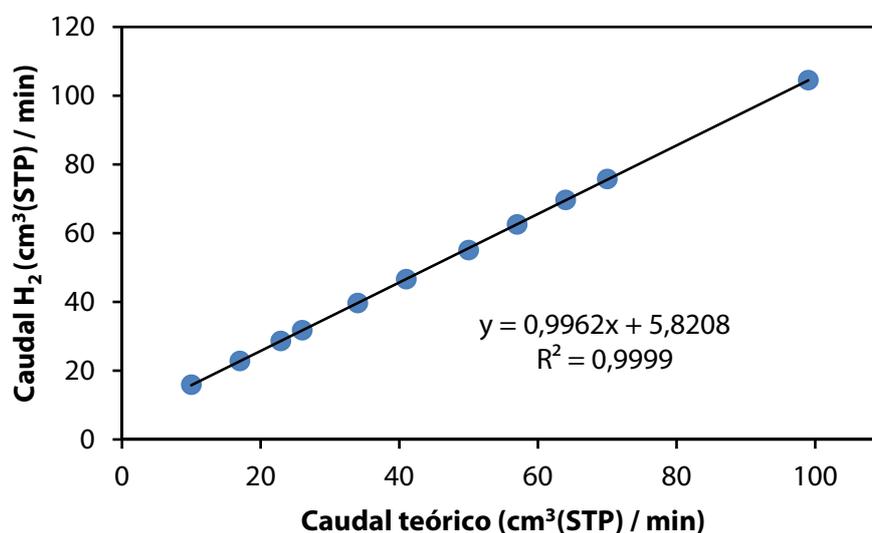


Figura E.1. Calibración del medidor M-5 para el flujo de hidrógeno.

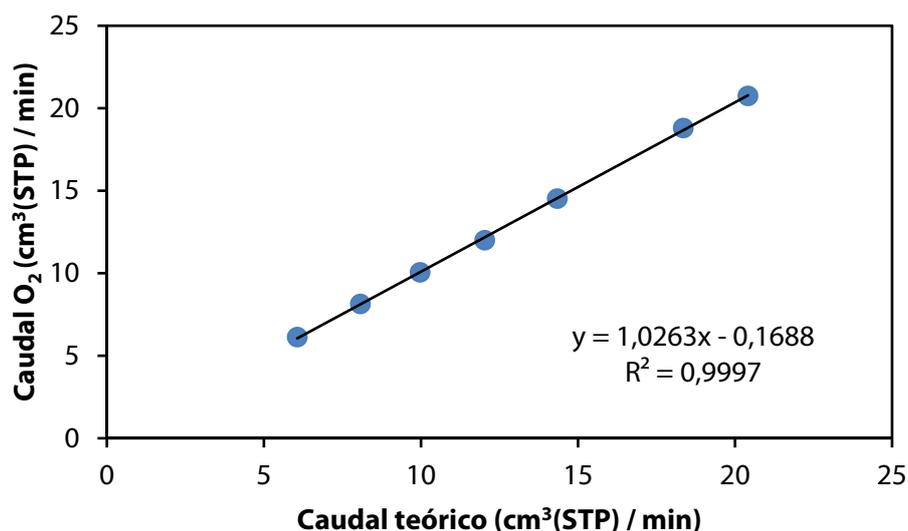


Figura E.2. Calibración del medidor M-4 para el flujo de oxígeno.

A la vista del coeficiente de correlación lineal, se determina que la calibración de los medidores es buena salvo por la pequeña desviación de caudal inicial (ordenada en el origen distinta de cero) que indica que el caudal real y el teórico difieren en esta cantidad.

E.2 Calibración de medidores de flujo analógicos.

Los medidores de flujo másico que se controlan mediante el porcentaje de apertura de su válvula deben ser calibrados. Éstos son empleados en el sistema experimental para controlar el flujo de entrada de propano, argón desde la zona inferior del reactor y argón desde la zona superior del reactor. La calibración de ambos medidores se realiza variando el porcentaje de apertura de la válvula y registrando el caudal de salida para cada ocasión en un burbujímetro. Posteriormente se corrigen los caudales para asociarlos a las condiciones estándar de operación. Los resultados de la calibración se muestran en las Figuras E.3, E.4 y E.5.

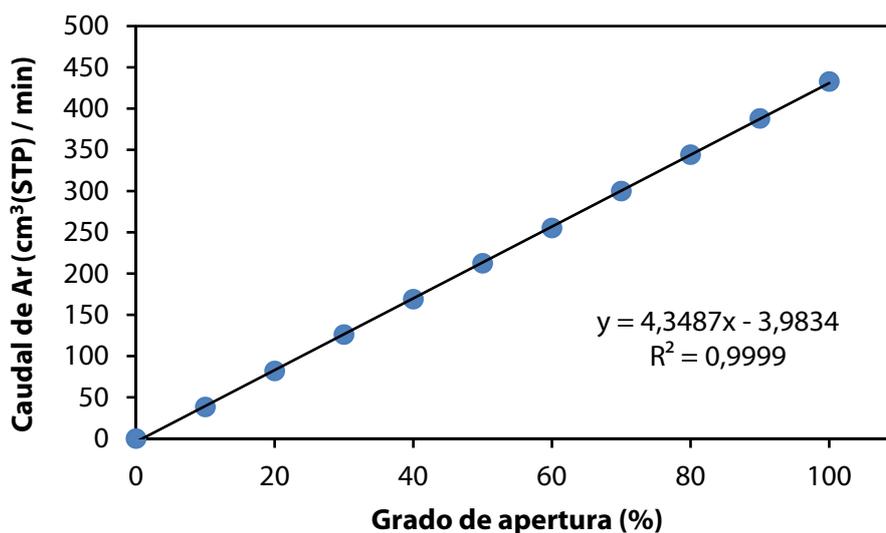


Figura E.3. Calibración del medidor M-3 para el flujo de argón de la zona inferior del reactor.

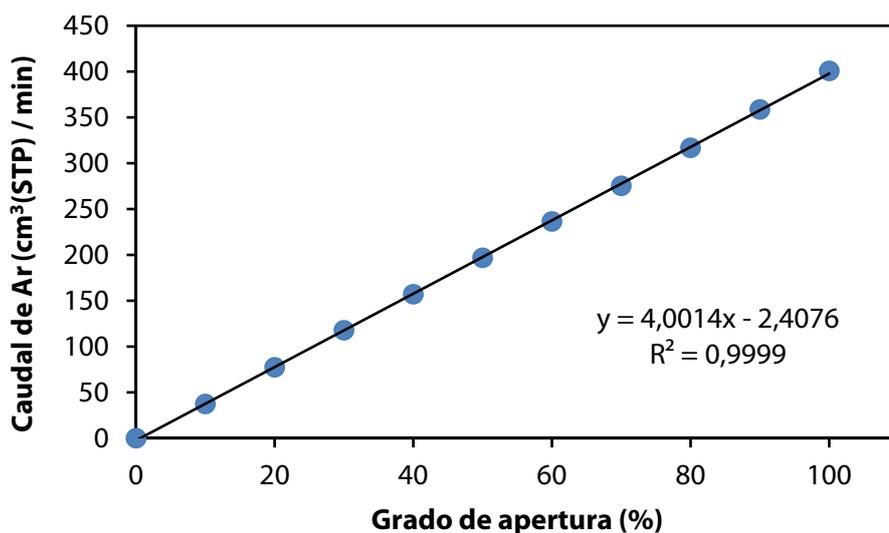


Figura E.4. Calibración del medidor M-2 para el flujo de argón de la zona superior del reactor.

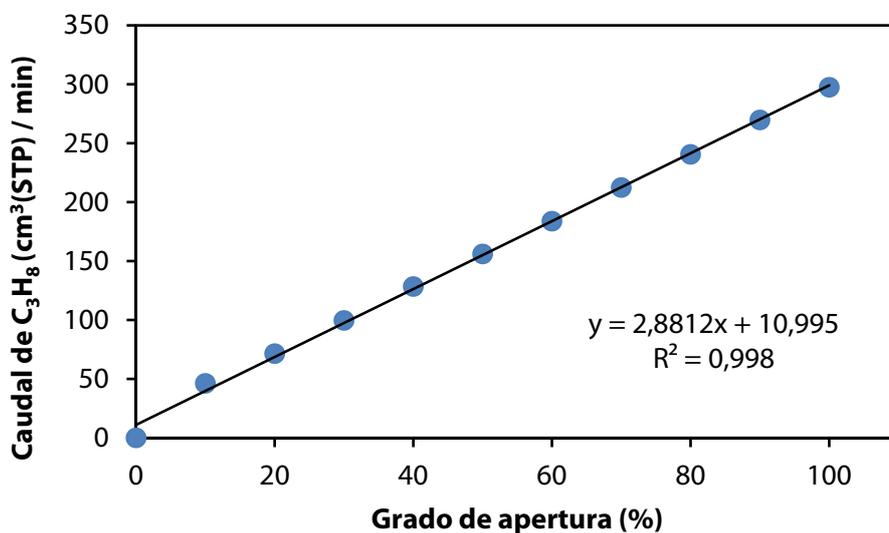


Figura E.5. Calibración del medidor M-1 para el flujo de propano.

Dado que en los ensayos de reacción el caudal de propano a utilizar corresponde a un porcentaje de apertura pequeño, se realizó una calibración sobre el mismo medidor pero con un mayor número de valores comprendidos entre 0-20% a fin de ajustar mejor la regresión de los datos. El resultado y la comparativa se muestran en la Figura E.6.

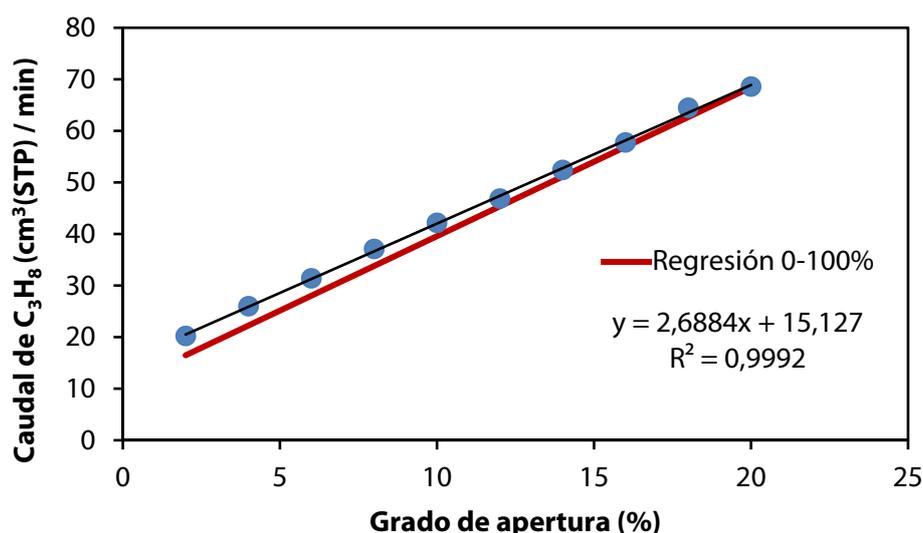


Figura E.6. Calibración del medidor XX para el flujo de propano a bajo grado de apertura y comparativa con la regresión obtenida en la Figura E.5.

A la vista de los resultados, se utilizará como calibración válida para los experimentos la correspondiente a la Figura E.6 ya que los valores de caudal de propano a utilizar se asemejan más.

E.3 Calibración del cromatógrafo de gases.

A la hora de determinar la composición de los gases de salida del reactor en el cromatógrafo es necesario realizar una calibración previa del mismo empleando un patrón de calibración, en el cual la composición de la mezcla es conocida (detallada en la Tabla C.4). Para ello se dispone en el laboratorio de una bombona de calibración especial para el proceso de deshidrogenación de propano, ya que posee una mezcla con todos los gases involucrados en el proceso y concentraciones similares a los que se obtienen en reacción.

El Software de análisis *Soprane* es el encargado de registrar el análisis de los gases en el cromatógrafo. En él es necesario acondicionar las columnas del cromatógrafo ajustando la temperatura, presión, tiempo de inyección y tiempo de análisis, de tal forma que se obtenga una óptima resolución en las áreas de los picos de los gases inyectados para su calibración. En la Tabla E.1 se detallan los valores del método de análisis programado para las inyecciones.

Tabla E.1. Especificaciones del método de operación de las columnas del cromatógrafo.

| Parámetro | Columna A | Columna B | Columna C |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| T ^a Inyector (°C) | 90 | 65 | 75 |
| T ^a Columna (°C) | 67 | 70 | 80 |
| Tiempo Inyección (ms) | 0 | 175 | 0 |
| Tiempo análisis (s) | 140 | 140 | 140 |
| Presión columna (psi) | 50 | 20 | 32 |
| Sensibilidad | Alta | Alta | Alta |

Para determinar la composición correspondiente a las áreas de pico de cada compuesto, se realizaron numerosas inyecciones de las cuales se hizo una media aritmética de los valores de las áreas que se muestran en la Tabla E.2.

Tabla E.2. Especificaciones del método de operación de las columnas del cromatógrafo.

| Parámetro | Composición patrón (%v/v) | Área de pico | $t_{\text{retención}}$ (s) | Columna |
|-----------------|---------------------------|--------------|----------------------------|---------|
| Hidrógeno | 9.347 | 64573 | 35.0 | A |
| CO | 2.023 | 1032 | 92.0 | A |
| CO ₂ | 2.055 | 92565 | 39.3 | B |
| CH ₄ | 1.968 | 2434 | 86.0 | A |
| Etileno | 1.967 | 89251 | 45.5 | B |
| Propano | 10.02 | 59204 | 23.0 | C |
| Propileno | 30.11 | 19357 | 26.0 | C |
| Etano | 1.967 | 89251 | 50.8 | B |
| Oxígeno | 20.0 | 11393 | 47.5 | A |
| Nitrógeno | 80.0 | 44387 | 56.0 | A |

En la Tabla E.2 se añade el etano, al ser un gas que aparece en reacción pero que no está presente en la mezcla de calibración. Como la relación existente de área de pico entre el propano y propileno es aproximadamente la misma que la relación de composición ($C_3H_8:C_3H_6 \sim 3:1$), es decir, una misma composición registraría un área muy similar de ambos componentes. Así, se decide que la calibración realizada para el etileno es idéntica a la del etano. Se incluyen también los valores de nitrógeno y oxígeno, que aunque no pertenecen a la botella de calibración, fueron también calibrados para los ensayos de permeación de las membranas.

Para determinar la linealidad (o no) de la relación entre el área de pico y la concentración de propano, se realizaron varias inyecciones de mezclas de gases con distintas concentraciones de propano conocidas. El resultado se muestra en la Figura E.7. La buena regresión lineal indica que el factor de respuesta (área de pico/porcentaje) utilizado para la concentración de propano en la botella patrón es, al menos, extensible a un rango de concentraciones comprendido entre un 10% y un 50%.

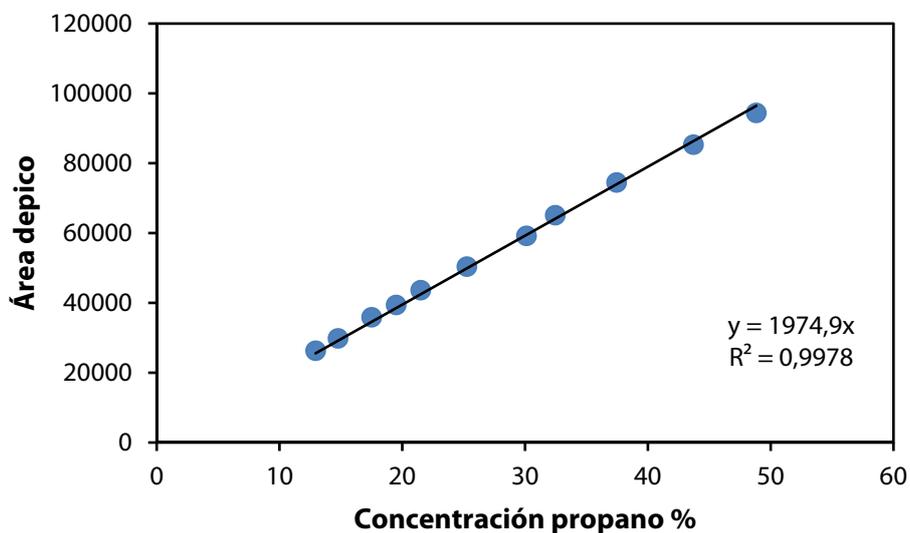


Figura E.7. Dependencia entre área de pico y concentración de propano.

ANEXO F. REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO

F.1 Preparación entre experimentos.

Para asegurar la reproducibilidad del método es indispensable que el catalizador se encuentre en las mismas condiciones al comienzo de cada experimento (salvo en determinados casos que se encadenan los experimentos uno tras u otro). Después de cada reacción el catalizador puede encontrarse parcialmente coquizado u oxidado, por lo que no muestra la misma actividad catalítica que al comienzo del ensayo. Es por ello que todo catalizador necesita un proceso de reactivación para asegurar, no sólo la reproducibilidad de los experimentos, sino que puedan ser comparables entre sí.

El proceso de reactivación es muy similar al proceso de estabilización del catalizador descrito por Medrano [26]. En primer lugar se oxida el catalizador con O_2 para eliminar la materia carbonosa del lecho. En esta etapa se produce la combustión del coque, formándose CO_2 que es registrado en el cromatógrafo de gases. Transcurrido un tiempo determinado, la señal de este gas en el cromatograma es nula, indicando que se ha eliminado toda la sustancia carbonosa del lecho, es decir, se ha limpiado la superficie del catalizador y puede darse por finalizada la etapa de oxidación.

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

Tabla F.1. Preparación de catalizador entre experimentos.

| Etapa | Dilución en Ar | Temperatura ($^\circ C$) | Tiempo (horas) | u_r |
|------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|-------|
| Regeneración (O_2) | 1:20 | 550 | Hasta señal nula de CO_2 | 3 |
| Reducción (H_2) | 1:3 | 550 | 2 | 3 |

Para calentar el horno que acoge el reactor se utilizaron distintas rampas de calentamiento o enfriamiento, dependiendo de si el experimento se realizó en RLF o RLFDZ+MB. En los experimentos realizados en RLFDZ+MB la rampa de calentamiento es de $2^\circ C/min$ frente a los $5^\circ C/min$ usados en el RLF. De este modo se evitaron posibles problemas de dilatación de las membranas debido a cambios bruscos de temperatura.

F.2 Reacciones en RLFDZ+MB.

En las Figuras F.1 y F.2 se muestran los experimentos realizados con una velocidad relativa $u_r = 2,0$ en los que se observa la baja conversión de propano alcanzada, que propició la decisión de aumentar la velocidad relativa a $u_r = 4,0$ cuyos resultados también se muestran a continuación. Nótese que aunque los experimentos se muestran encadenados en las figuras, fueron realizados independientemente.

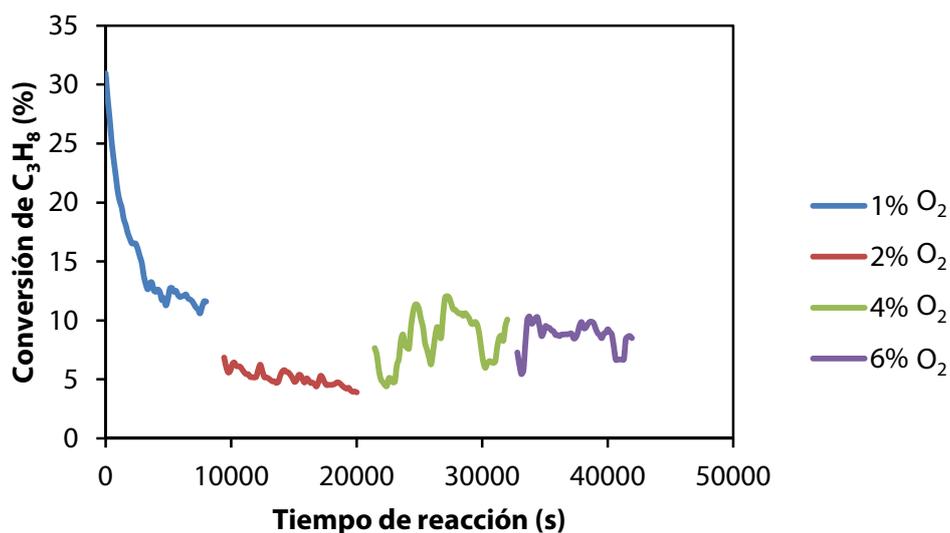


Figura F.1. Conversión de propano obtenida en experimentos en RLFZ+MB con $u_r = 2,0$.

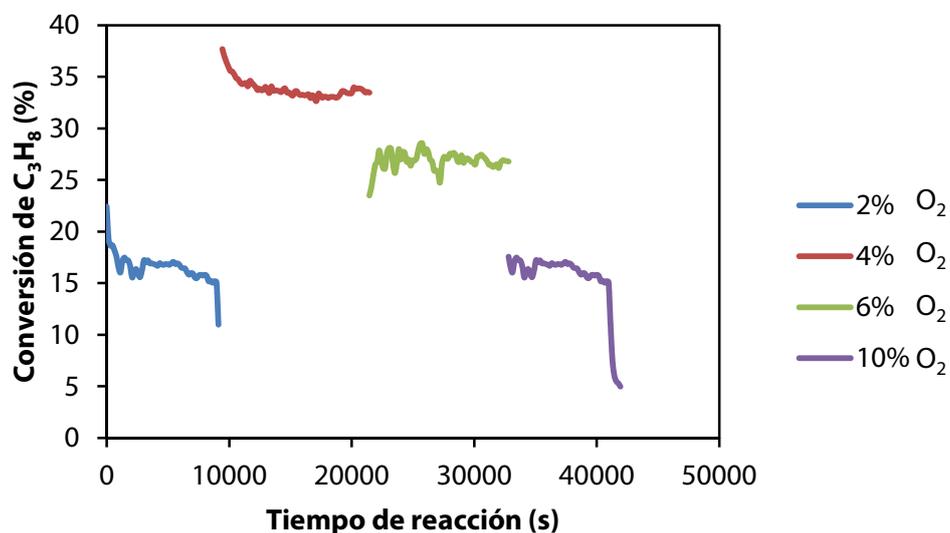


Figura F.2. Conversión de propano obtenida en experimentos en RLFZ+MB con $u_r = 4,0$.

F.3 Reacciones en RLFZ+MB con regulación de presión de vacío.

En la Figura F.3 se muestra el gráfico resumen del experimento en RLFZ+MB con regulación de la presión a vacío en primer lugar a 35 mbar y posteriormente a 70 mbar aproximadamente. Para realizar este ajuste de la presión se añadió una válvula reguladora de aguja (similar a la válvula V-2 de la Figura C.1) en la tubería de succión entre la bomba y la salida de las membranas, con el objetivo de reducir el caudal de hidrógeno permeado.

Se muestran tanto el valor del balance de carbono, como la conversión de propano y la selectividad a propileno, así como la evolución del caudal de gases de salida (retenido), en el que se aprecia la disminución de caudal debido a la permeación de hidrógeno a través de las membranas. El valor de conversión inicial corresponde al valor aproximado de la conversión de propano cuando la reacción está estabilizada antes de regular la presión de vacío.

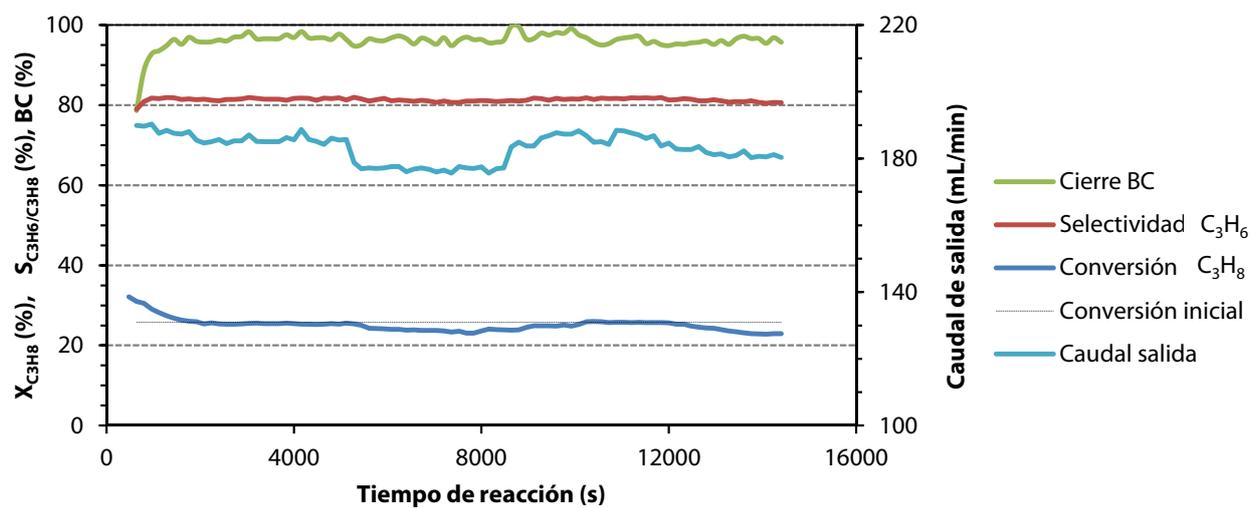


Figura F.3. Gráfico resumen de la reacción en RLFZ+MB a 550°C y 6% O₂ con regulación de presión de vacío.

ANEXO G. CÁLCULOS Y ESTIMACIÓN DE ERRORES

Los resultados mostrados en la Memoria han requerido de cálculos previos los cuales se van a describir a continuación.

G.1 Conversión, selectividad, rendimiento y balance de carbono.

La conversión de propano, en todos los experimentos, queda definida de acuerdo a la Ecuación G.1. En dicha ecuación el factor n_i está referido al número de carbonos que contiene la molécula del compuesto i formado, mientras que el factor de corrección $1/3$ atiende a la conversión del propano, al tratarse de una molécula con tres átomos de carbono (C_3H_8). La fracción de propano convertida en coque que se transforma en la corriente de salida en forma de CO y CO_2 está incluida en el valor de la conversión, pues es el propano la única fuente que proporciona carbono al sistema.

$$X_{C_3H_8} = \frac{\sum_i \left(\frac{n_i}{3} F_{i,salida} \right) - F_{C_3H_8,salida}}{\sum_i \left(\frac{n_i}{3} F_{i,salida} \right)} \quad \text{Ecuación G.1}$$

Como la conversión de propano va a estar referida en términos de composición de la corriente de salida y número de átomos, la selectividad al producto deseado, propileno, se debe expresar en los mismos términos tal y como aparece en la Ecuación G.2. El rendimiento de la deshidrogenación del propano para la obtención del propileno se expresa como producto de la conversión de propano por la selectividad al propileno (Ecuación G.3).

$$S_{C_3H_6/C_3H_8} = \frac{F_{C_3H_6,salida}}{\sum_i \left(\frac{n_i}{3} F_{i,salida} \right) - F_{C_3H_8,salida}} \quad \text{Ecuación G.2}$$

$$R_{C_3H_6} = \frac{F_{C_3H_6,salida}}{\sum_i \left(\frac{n_i}{3} F_{i,salida} \right)} = X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_6/C_3H_8} \quad \text{Ecuación G.3}$$

El balance al carbono expresa el cierre del balance de materia global para la reacción de deshidrogenación de propano. Un cierre del BC al 100% implica que toda la masa de reactivos que ha sido introducida al sistema coincide con toda la masa de productos recogidos a la salida, es decir, no hay acumulación de materia en el sistema. Al tratarse de un lecho catalítico heterogéneo con deposición de coque existe acumulación de carbono, aunque al trabajar en el RLFZD es posible regenerar en continuo minimizando al máximo el término acumulativo. Cuando el cierre del BC se aleje del 100% existe la posibilidad de que se estén produciendo fugas en el sistema o que la tasa de acumulación sea muy elevada. En cambio, un valor próximo y constante en el tiempo al 100% de cierre de balance está relacionado con el posible error experimental. La Ecuación G.4 muestra el cálculo de este balance.

$$X_{C_3H_8} = \frac{\sum_i (n_i \cdot F_{i,salida})}{3 \cdot F_{C_3H_8,entrada}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación G.4}$$

G.2 Velocidad relativa en la sección de reacción.

Dada la geometría del RLFZD+MB, cuando la velocidad relativa en la zona de regeneración está fijada, si se desea una concentración de propano alimentado determinada, la velocidad relativa en la zona de reacción queda determinada por esos dos valores.

Dados los diámetros internos de la zona de regeneración y reacción del reactor ($\emptyset_i = \emptyset_e - 2\text{mm}$, 1 mm por cada lado correspondiente al espesor del vidrio) de 16 y 24 mm respectivamente. Y dada la velocidad relativa en regeneración fijada en $u_{r,reg} = 4,0$ y la fracción de propano sobre el caudal total (50%). El cálculo corresponde a la Ecuación G.5.

$$u_{r,react} = \frac{Q_{total}}{\pi \left(\frac{\emptyset_{i,react}}{2} \right)^2 \cdot u_{mf}} = \frac{\frac{Q_{reg}}{(1-\%propano)}}{\pi \left(\frac{\emptyset_{i,react}}{2} \right)^2 \cdot u_{mf}} = \frac{u_{r,reg} \cdot u_{mf} \cdot \pi \left(\frac{\emptyset_{i,reg}}{2} \right)^2}{\pi \left(\frac{\emptyset_{i,react}}{2} \right)^2 \cdot u_{mf}} = \frac{u_{r,reg}}{(1-\%propano)} \left(\frac{\emptyset_{i,reg}}{\emptyset_{i,react}} \right)^2 \quad \text{Ecuación G.5}$$

G.3 Presión parcial promedio de hidrógeno retenido.

Como indica la Memoria, los resultados de los ensayos de permeación están referidos a la presión parcial promedio de hidrógeno en el lado retenido. Esta presión parcial promedio se calcula según la Ecuación G.6. En la Figura G.1 se muestra la comparativa para un ensayo de permeación para un índice n de la Ecuación de Richardson determinado.

$$\overline{P_{H_2,ret}} = \frac{P_{H_2,alim} + P_{H_2,ret}}{2} \tag{Ecuación G.6}$$

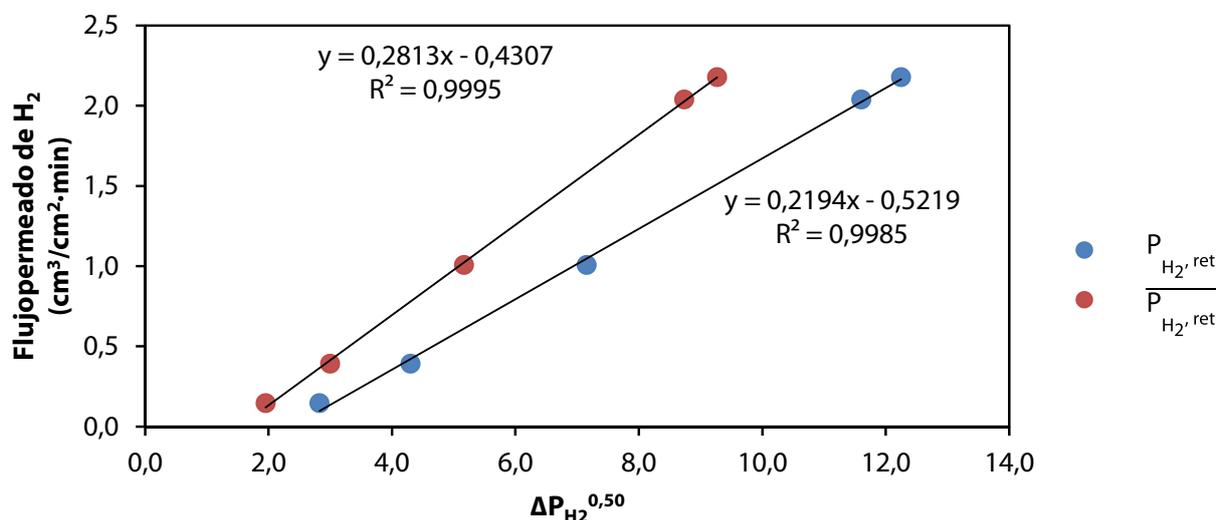


Figura G.1. Flujo de permeación de hidrógeno a 550°C y $n=0,50$ para la presión de hidrógeno retenida y la presión calculada promedio.

Como puede observarse, la mejor regresión lineal corresponde a los datos de presión de hidrógeno retenida tomada como promedio entre alimentación y salida. Si bien las diferencias no son significativas, la realidad experimental hace pensar, que la presión de hidrógeno retenida va cambiando a lo largo del reactor, asemejándose más a la presión de hidrógeno alimentada en la zona inferior de las membranas, y asemejándose más a la presión de salida en las zonas superiores de las membranas. De ahí que se haya optado por tomar la presión parcial promedio de hidrógeno.

Para determinar el valor del índice n de la Ecuación de Richardson, se recurrió a una herramienta de las hojas de cálculo (*so/ver*) que permite optimizar el valor de n para obtener la mejor regresión lineal de los datos. En la Tabla G.1 se muestra un resumen de los valores de n para distintas optimizaciones de las regresiones lineales, bien optimizando el valor del coeficiente de Pearson (r^2) o bien forzando los datos a pasar por el origen (ordenada en el origen nula).

Tabla G.1. Valores de n para distintas optimizaciones.

| Temperatura (°C) | Presión parcial H_2 | $r^2 \sim 1$ | O.O ~ nula |
|------------------|-----------------------|--------------|------------|
| 550 | $P_{H_2,ret}$ | 0,66 | 0,94 |
| | $P_{H_2,prom}$ | 0,58 | 0,89 |
| 575 | $P_{H_2,ret}$ | 0,75 | 1,03 |
| | $P_{H_2,prom}$ | 0,66 | 0,99 |
| 600 | $P_{H_2,ret}$ | 0,66 | 0,97 |
| | $P_{H_2,prom}$ | 0,47 | 0,90 |

Como se observa en la Tabla G.1 los valores de n próximos a 0,50 se consiguen optimizando la regresión lineal para el coeficiente de Pearson igual a la unidad y tomando la presión parcial de hidrógeno promedio.

G.4 Estimación de errores experimentales.

Algunos errores en las medidas, o desviaciones en las calibraciones pueden generar discrepancias entre los valores reales y los medidos. En este apartado se van a cuantificar algunos de ellos.

- **Calibración del cromatógrafo:** Este error, perteneciente al grupo de errores sistemáticos, consiste en que dato final de área de pico referido a una concentración está tomado como la media aritmética de un conjunto de valores. En las Tablas G.2 y G.3 se presentan los datos de la calibración del propileno a modo de ejemplo, y los valores de las desviaciones estándar para el resto de componentes calibrados en el cromatógrafo.

Tabla G.2. Valores calibrados de áreas de pico para una concentración de propileno de 10,02%.

| Medida | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Media |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Área | 19733 | 19627 | 19647 | 19494 | 19460 | 19222 | 19235 | 19155 | 19060 | 18934 | 19357 |

Tabla G.3. Valores estadísticos de las calibraciones cromatográficas de distintos compuestos.

| Compuesto | H ₂ | CO | CH ₄ | CO ₂ | Etileno | Propano | Propileno |
|-------------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|---------|---------|-----------|
| Área Media | 64574 | 1033 | 2434 | 92565 | 89251 | 59205 | 19357 |
| Desviación | 607 | 56 | 72 | 1418 | 1061 | 820 | 272 |
| Desviación relativa (%) | 0,9 | 5,5 | 3,0 | 1,5 | 1,2 | 1,4 | 1,4 |

- **Medidas en el burbujímetro:** También es un error sistemático, de carácter personal, y consiste en que en las medidas tomadas con cronómetro del paso de las burbujas por las marcas de medición del burbujímetro experimentan un retraso por el impulso nervioso de apretar el botón del cronómetro. Puesto que este error es difícil de cuantificar, se tomará como error en la medida del tiempo el valor de 0,1 segundos.

Por tanto, para una medida tomada a modo de ejemplo, de un caudal de gas de salida tal que:

T = 21,53 s Volumen = 40 mL Caudal = 111,47 mL /min

T = 21,53 + 0,1 s Volumen = 40 mL Caudal = 110,95 mL /min

T = 21,53 - 0,1 s Volumen = 40 mL Caudal = 111,99 mL /min

Se cometería un error en la medida de aproximadamente 0,5 mL o el equivalente a 0,46%.

- **Condiciones ambientales:** Es un error aleatorio e inevitable, que consiste en el cambio de las condiciones de presión y temperatura dentro del laboratorio a lo largo de un mismo experimento. Los valores de temperatura y presión son tomados al comienzo del experimento, sin embargo, a lo largo del mismo y dada su larga duración, estos valores no son los mismos al finalizar dicho experimento, siendo imposible determinar su evolución en cada punto de medida del experimento. A continuación se detalla a modo de ejemplo el error que se cometería al variar en 1°C la temperatura ambiente, y por otro lado, al variar en 1 mbar la presión ambiente.

La variación de presión y temperatura afectan a la conversión de los valores de caudales de gas a condiciones estándar (STP). Así pues, para un caudal de gases dado y unos valores ambientales de 26°C y 980 mbar:

$$Q \text{ (STP)} = \frac{P_{\text{amb}} \cdot Q_{\text{medido}} \cdot T \text{ (STP)}}{T_{\text{amb}} \cdot P \text{ (STP)}} = \frac{Q_{\text{medido}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 980 \text{ mbar}}{(26+273,15)\text{K} \cdot 1013,25 \text{ mbar}} = Q_{\text{medido}} \cdot 0,9639 \quad \text{Ecuación G.7}$$

$$Q \text{ (STP)} = \frac{P_{\text{amb}} \cdot Q_{\text{medido}} \cdot T \text{ (STP)}}{T_{\text{amb}} \cdot P \text{ (STP)}} = \frac{Q_{\text{medido}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 980 \text{ mbar}}{(26+1+273,15)\text{K} \cdot 1013,25 \text{ mbar}} = Q_{\text{medido}} \cdot 0,9607 \quad \text{Ecuación G.8}$$

$$Q \text{ (STP)} = \frac{P_{\text{amb}} \cdot Q_{\text{medido}} \cdot T \text{ (STP)}}{T_{\text{amb}} \cdot P \text{ (STP)}} = \frac{Q_{\text{medido}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot (980+1) \text{ mbar}}{(26+273,15)\text{K} \cdot 1013,25 \text{ mbar}} = Q_{\text{medido}} \cdot 0,9649 \quad \text{Ecuación G.9}$$

Es decir, respecto del valor que se obtendría en la Ecuación G.7, al aplicar un error de 1°C en la medida de la temperatura ambiental (Ecuación G.8) se estaría cometiendo un error relativo del 0,33%. Si se comete un error en la medida de la presión ambiental de 1 mbar (Ecuación G.9) el error relativo sería de 0,10%.

ANEXO H. INCIDENCIAS**H.1 Interacción del catalizador y la membrana.**

Como se observa en la Imagen H.1 y en la Figura H.1, hay evidencia de que ha existido una transferencia de paladio desde la superficie de las membranas hasta el catalizador, depositándose en el mismo. La mayor parte de la bibliografía referida sobre permeación en membranas de paladio y plata [19, 21, 22] trabajan a temperaturas menores, en torno a 300-400°C, lo que hace pensar que el trabajar a temperaturas de 550-600°C puede afectar a la adhesión del paladio y la plata al soporte de alúmina.

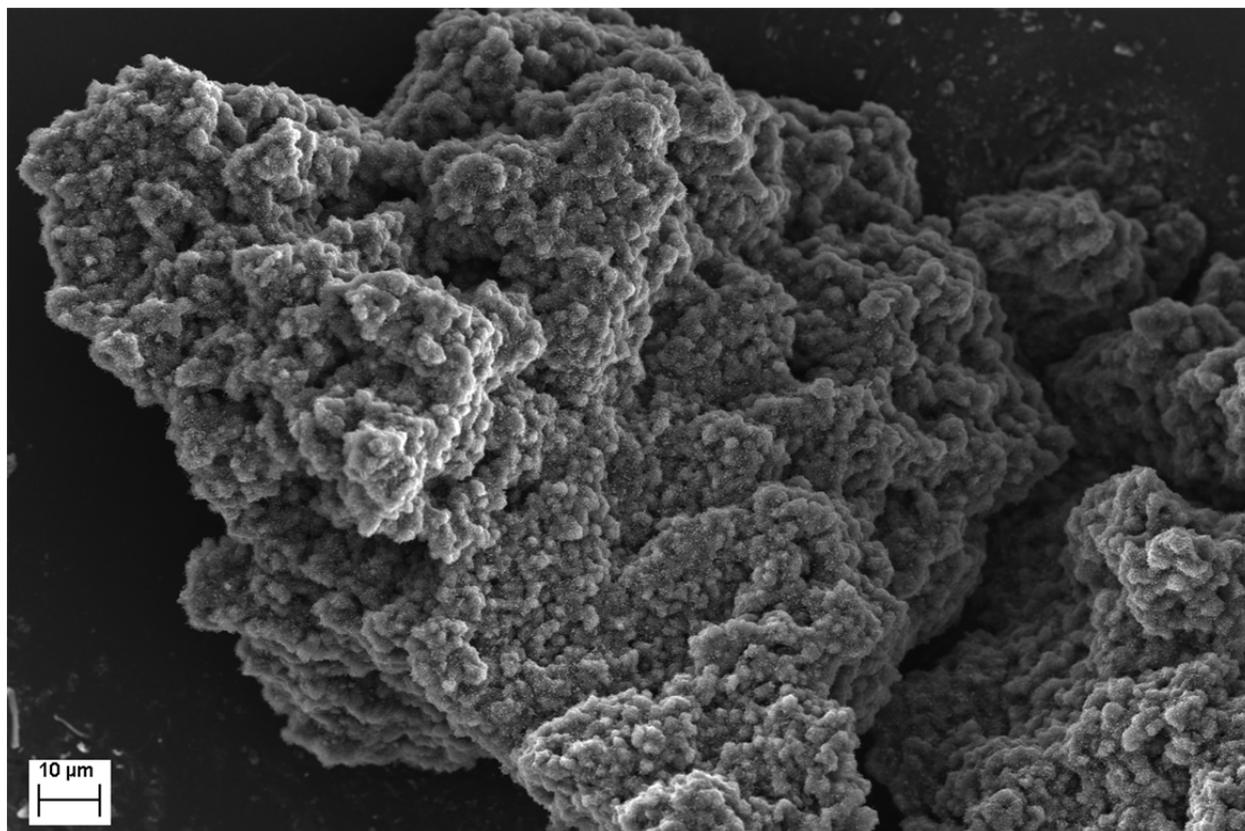


Imagen H.1. Detalle de partícula de Pd/Ag encontrada junto al catalizador tomada mediante SEM a 557 aumentos.

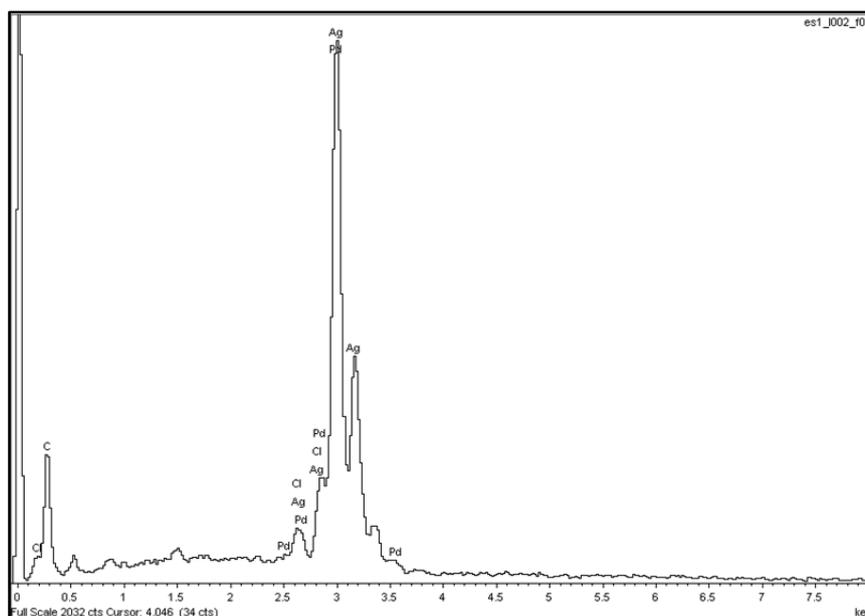


Figura H.1. Análisis elemental de la partícula de la imagen H.1.

H.2 [Interacción propileno-hidrógeno durante ensayos de permeación.](#)

En los ensayos de permeación que se realizaron alimentando una mezcla de propileno, hidrógeno y argón, simulando las concentraciones que se obtendrían en la reacción de deshidrogenación, se observó que partículas de coque se depositaban sobre la membrana y además en los gases de salida aparecía una cantidad de propano considerable.

Se concluyó que el efecto de coalimentar propileno e hidrógeno a temperaturas de 550-600°C tenía el efecto inverso a la deshidrogenación de propano, así como se favoreció la formación de coque sobre la superficie de la membrana (debido a la generación de propano).

Tras observar este efecto y finalizar los ensayos, se procedió a eliminar la capa de residuo carbonoso depositada sobre las membranas alimentando una corriente de argón y oxígeno en proporción 1:30 (para evitar la existencia de puntos superficiales calientes debido a la combustión y que pudieran dañar las membranas) durante el tiempo necesario.

H.3 [Solapamiento de picos en cromatogramas.](#)

A pesar de haber mejorado el método de análisis del cromatógrafo de gases para diferenciar los picos de CO y de metano, en algunos puntos analizados de determinados experimentos aparecían los dos picos solapados.

Este solapamiento impidió que se pudieran tomar valores de área de pico para cada uno de los dos compuestos por separado, así pues, se tomó el área conjunta de los picos solapados y se tomó la decisión de dividir esta área en dos áreas de la siguiente forma: se mantuvo la proporción de área CO/metano entre picos de anteriores inyecciones.

H.4 [Purgado del cromatógrafo.](#)

Puntualmente en algún experimento, el cromatógrafo de gases comenzó un método llamado "Purgado". Éste método es automático e interrumpible, de una duración aproximada de 5 minutos, que se traduce en 2 inyecciones consecutivas. Este método impide el análisis de estas dos inyecciones, pues durante el purgado no se toma muestra de la corriente gaseosa de salida.

Por ser un suceso puntual que no se ha reproducido a menudo, se tomó la siguiente decisión: para los valores de área de pico de las dos inyecciones no analizadas, se tomaría un promedio aritmético entre los valores de cada compuesto de la anterior y posterior inyección.

H.5 [Vapores de aceite en los gases de salida de la bomba.](#)

Con el objetivo de analizar con el cromatógrafo de gases la corriente de salida de la bomba, se diseñó al comienzo del proyecto un método para canalizar estos gases, puesto que la bomba no disponía de este equipamiento.

Se realizaron las pruebas pertinentes para mejorar en lo posible esta canalización de los gases, llegando a la conclusión de que existía la formación de vapores de aceite que contaminaban la corriente succionada. Estos vapores provienen del depósito de aceite de la bomba requerido para lubricar el rotor.

Ante esta situación se decidió adquirir un filtro para la bomba, suministrado por el mismo fabricante (Telstar) que evitara la contaminación de la corriente succionada. Se adquirió también el material necesario para acoplar el filtro a la bomba, y para acoplar la tubería del cromatógrafo de gases al filtro. Puede observarse el filtro adquirido en la Imagen H.2.



Imagen H.2. Fotografía del filtro (izquierda) y una vez instalado en la bomba (derecha).