

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

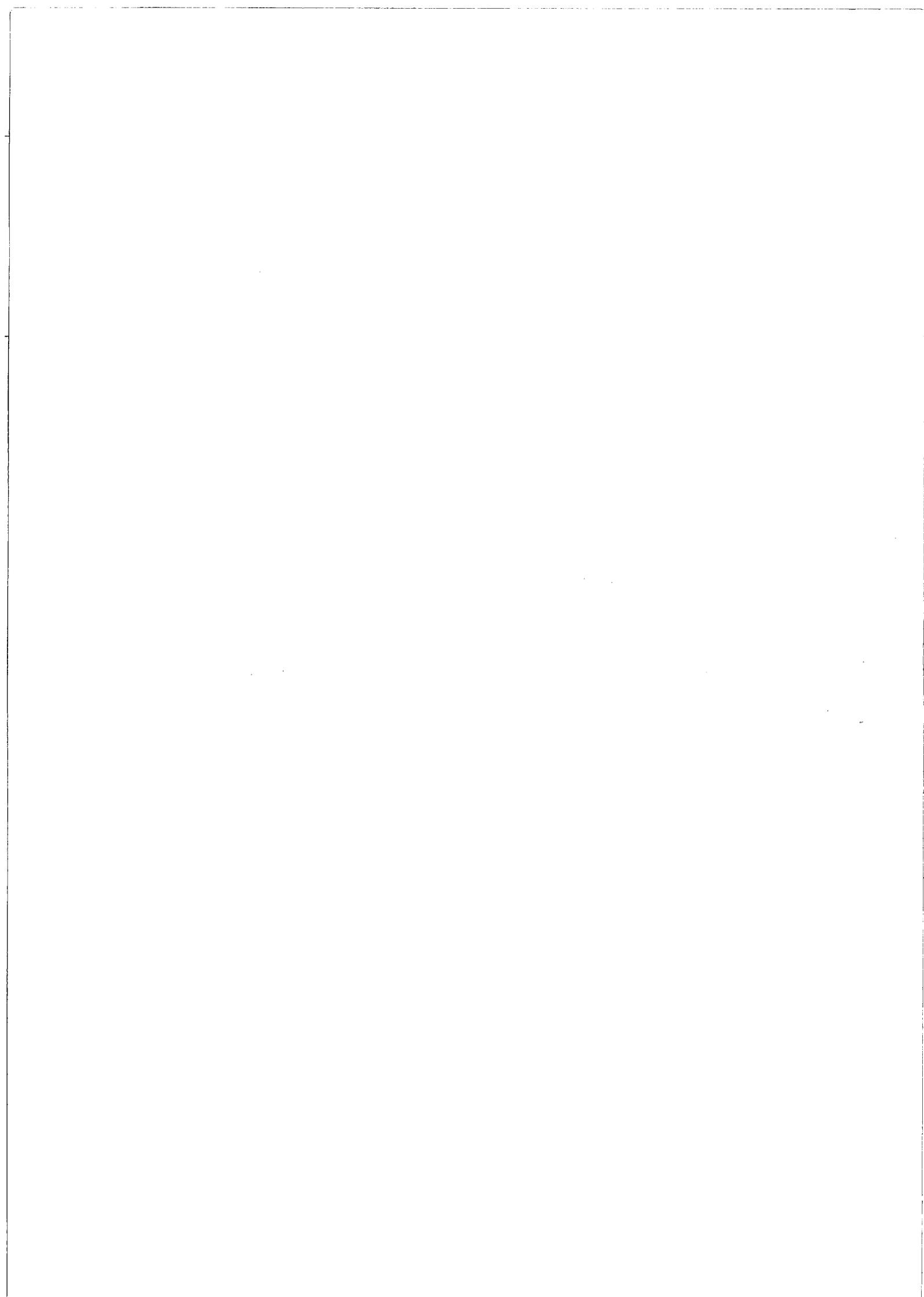


**“SÍNTESIS DE HIDROCARBUROS POR ACOPLAMIENTO OXIDATIVO
DE METANO. UTILIZACIÓN DE REACTORES DE MEMBRANA.”**

Memoria

*que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta D. Joaquín Coronas Ceresuela*

Marzo, 1995



D. Jesús Santamaría Ramiro, Catedrático de Universidad y **D. Miguel Menéndez Sastre**, Profesor Titular de Universidad, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad del Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada:

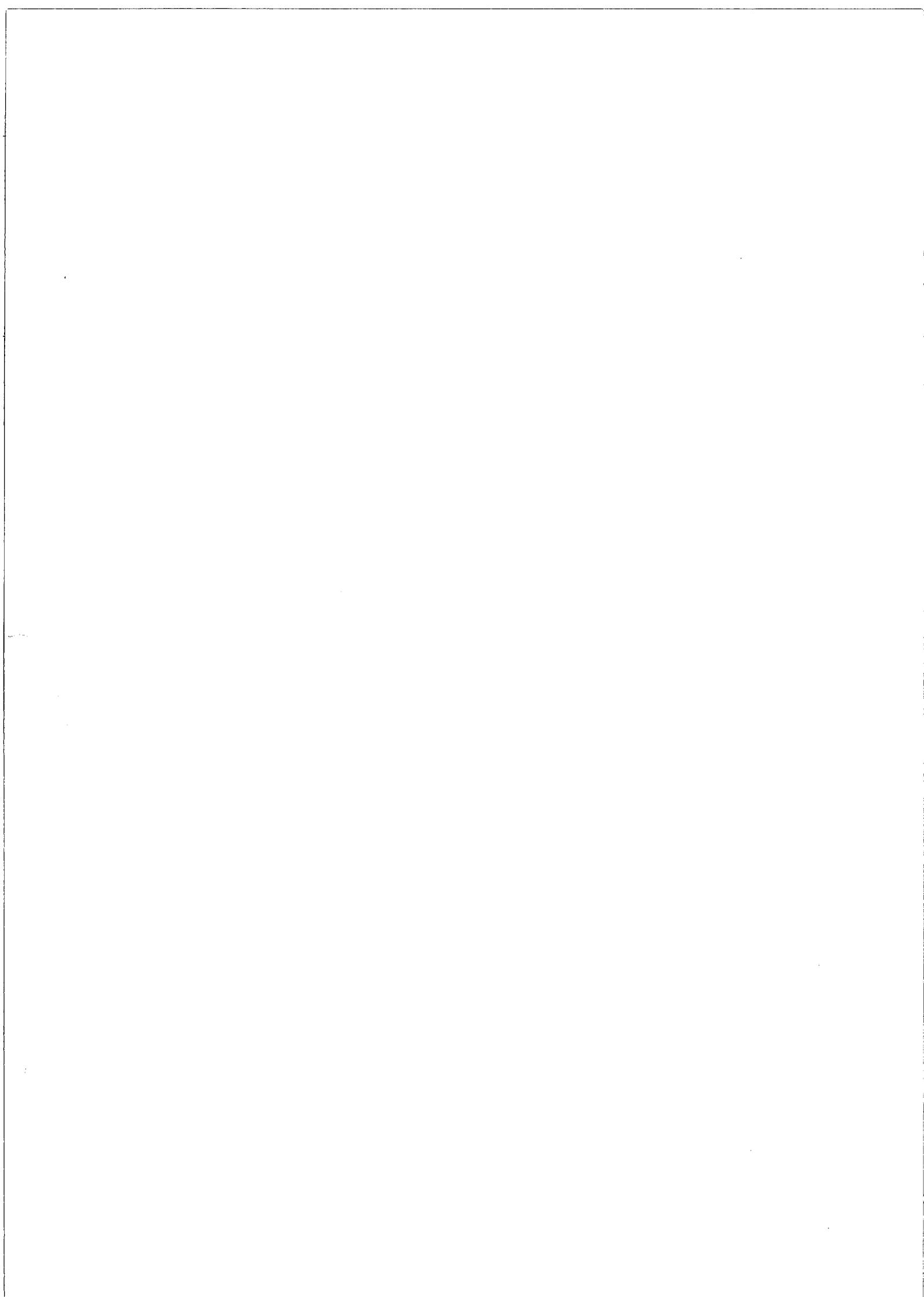
**“SÍNTESIS DE HIDROCARBUROS POR
ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO.
UTILIZACIÓN DE REACTORES DE MEMBRANA.”**

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente por **D. Joaquín Coronas Ceresuela**, autorizando su presentación.

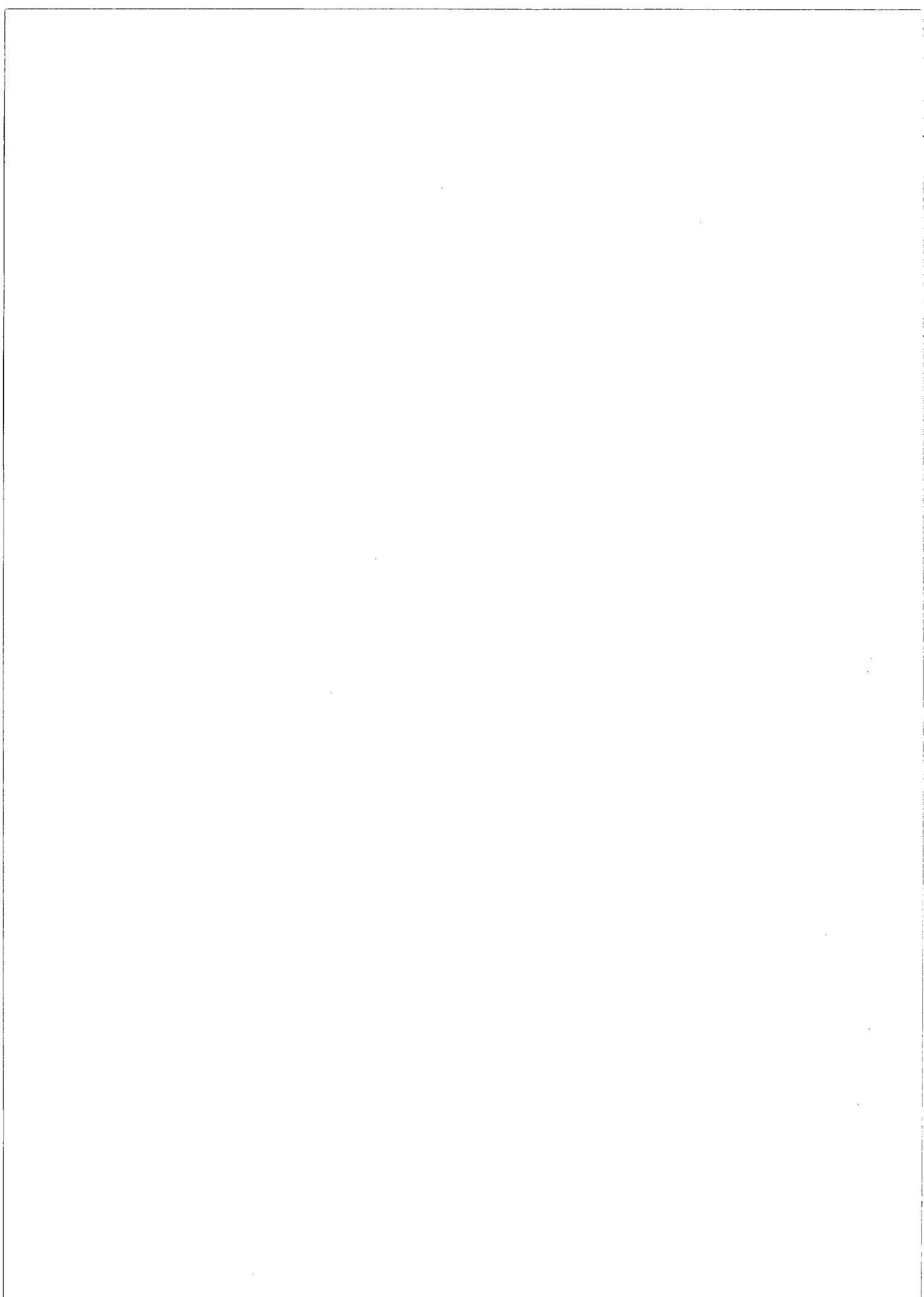
Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 9 de Marzo de 1994.

Fdo. Prof. Jesús Santamaría Ramiro

Fdo. Prof. Miguel Menéndez Sastre



Quizá ésta sea la única oportunidad que tenga de ser leído por diez o quince personas. Para el resto de la memoria será difícil encontrar buenos lectores. Es el momento de mirar atrás, tres años y medio atrás, no para repasar todas las minucias que me han tenido ocupado, sino para ver si ha habido algún enriquecimiento. El enriquecimiento muchas veces cuesta negarlo, pues esto supone reconocer que se ha perdido el tiempo. Considero que sí ha habido enriquecimiento. Cuando empecé con la tesis mis motivaciones eran modestas. Después el devenir de los días me ha sorprendido hasta llegar, en algún momento, a entusiasmarme con el trabajo. Pero uno no puede vivir siempre en la novedad, necesita la rutina para evitar la ansiedad. Aquí pongo una cita de Ortega y Gasset, que aparté para la ocasión cuando leí "La Rebelión de las Masas": *Nuestras ideas científicas valen en la medida en que nos hayamos sentido perdidos ante una cuestión, en que hayamos visto bien su carácter problemático y comprendamos que no podemos apoyarnos en ideas recibidas, en recetas, en lemas ni vocablos.* No caigo en la tentación de pensar que he tenido una idea científica de las que habla Ortega y Gasset. Cuando se estudia, en el bachillerato o durante la carrera, la aportación de un gran científico, ésta viene resumida en un párrafo. ¿Cómo, entonces, puedo creer que aporte algo con todas estas hojas? Da igual, debo pensar que doy un paso adelante, si no en la ciencia, en mi vida. Y, si llegase a pensar que no avanzo en mi vida, podría decir: quemo una etapa, supero una prueba, me hago más viejo. Siguiendo con la cita de Ortega y Gasset, de mediados a finales del 93 anduve perdido, fue entonces cuando entendí buena parte del comportamiento del reactor de membrana: la actividad de la propia membrana era la clave. ¿Cómo no? Las anomalías de un sistema que es suma de un sistema viejo y conocido más una novedad han de estar en la novedad. Supongo que no siempre ha de ser así. Dicho esto agradezco a todos mis compañeros del Departamento su comprensión y amistad, en especial a: África Santos, Pilar Miguel, José Ángel Peña, Carlos Finol y Carlos Royo. También agradezco la ayuda prestada para confeccionar los capítulos IV y VIII y los apartados IX.1.2 y IX.3 a Pilar Miguel, Alberto Gonzalo, José Ángel Peña y África Santos, respectivamente. Mi agradecimiento también para Jesús Santamaría y Miguel Menéndez, que me han conducido durante todo este tiempo. Y mi agradecimiento también para la D.G.A., que me concedió la beca que he disfrutado. Ahora quiero recordar las palabras de Pío Baroja, con el que he pasado en estos años largas horas: *La sinceridad, la veracidad, la franqueza, pugnan muchas veces con el trato social, y el hombre que quiera entregarse a ellas tiene que hacerse un solitario* (Desde la Última Vuelta del Camino (Memorias)). No quiero olvidar esos tres sinónimos de la verdad. Cuando estaba a punto de hacerme un solitario conocí a Ana María, a la que en parte está dedicado el trabajo de este tiempo pasado. También dedico este trabajo a mis hermanos y a mis padres.



ÍNDICE.

I. INTRODUCCIÓN.	1
I.1. Aspectos generales del gas natural.	3
I.2. Procesos de conversión del gas natural.	6
<i>I.2.1. Procesos de síntesis indirecta.</i>	6
<i>I.2.2. Procesos de síntesis directa.</i>	8
I.2.2.1. Producción de oxigenados (formaldehído y metanol).	8
I.2.2.2. Procesos pirolíticos.	9
I.2.2.3. Producción de halogenados.	10
I.2.2.4. Acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.).	10
I.3. Proceso de acoplamiento oxidativo de metano.	11
<i>I.3.1. Modos de operación.</i>	12
<i>I.3.2. Diferentes especies de oxígeno activo.</i>	14
<i>I.3.3. Catalizadores.</i>	16
I.3.3.1. Catalizadores que contienen alcalinos y alcalino-térreos.	17
I.3.3.2. Catalizadores que contienen tierras raras.	19
I.3.3.3. Catalizadores que contienen metales de transición.	20
I.3.3.4. Catalizadores que contienen metales de postransición.	20
I.3.3.5. Catalizadores que contienen haluros.	21
<i>I.3.4. Mecanismos de reacción.</i>	21
<i>I.3.5. Influencia de las condiciones del proceso.</i>	25
<i>I.3.6. Reactores para el A.O.M.</i>	27
<i>I.3.7. Procesos propuestos para realizar en una planta industrial la síntesis de hidrocarburos por A.O.M.</i>	32
I.3.7.1. El proceso de ARCO.	33
I.3.7.2. El proceso de Union Carbide.	34
I.3.7.3. El proceso OXCO de CSIRO/BHP.	35
I.3.7.4. El proceso de IFP.	36
I.3.7.5. Otros procesos.	37
I.4. Reactores de membrana inorgánica.	38
<i>I.4.1. Membranas inorgánicas.</i>	38
I.4.1.1. Membranas metálicas.	39
I.4.1.2. Membranas sólido-electrolíticas.	40
I.4.1.3. Membranas porosas.	41
<i>I.4.2. Aplicaciones de los reactores de membrana inorgánica.</i>	42
I.4.2.1. Reactores basados en membranas metálicas.	43

I.4.2.2. Reactores basados en membranas sólido-electrolíticas.	44
I.4.2.3. Reactores basados en membranas porosas.	46
<i>I.4.3. Síntesis de hidrocarburos por A.O.M. en reactores de membrana.</i>	49
I.5. Objetivos de la presente investigación.	51
II. SISTEMA EXPERIMENTAL.	53
II.1. Dispositivo experimental.	55
II.2. Fungibles.	61
<i>II.2.1. Gases.</i>	61
<i>II.2.2. Sólidos.</i>	62
<i>II.2.3. Líquidos.</i>	63
<i>II.2.4. Reactores.</i>	63
II.3. Medidas y análisis.	65
<i>II.3.1. Cromatografía de gases.</i>	65
<i>II.3.2. Determinación del área BET.</i>	66
<i>II.3.3. Porosimetría de mercurio.</i>	67
<i>II.3.4. Medidas de permeabilidad.</i>	67
II.4. Preparación y caracterización de membranas.	69
<i>II.4.1. Preparación de membranas.</i>	69
<i>II.4.1.1. Técnicas sol-gel.</i>	70
<i>II.4.1.2. Impregnación.</i>	71
<i>II.4.1.3. Esmaltado.</i>	72
<i>II.4.1.4. Calcinación.</i>	73
<i>II.4.2. Caracterización de membranas.</i>	73
II.5. Preparación de catalizadores.	76
II.6. Nomenclatura de los diferentes reactores utilizados.	78
II.7. Procedimiento experimental.	79
<i>II.7.1. Montaje del reactor de membrana.</i>	80
<i>II.7.2. Funcionamiento de la instalación.</i>	81
<i>II.7.3. Cálculos de conversiones, selectividades y balance de carbono.</i>	82
III. EXPERIMENTOS PREVIOS.	85
III.1. Introducción.	87
III.2. Actividad de la membrana y actividad de la fase gas.	89
III.3. Actividad intrínseca de las membranas: membranas no dopadas con elementos alcalinos.	91
III.4. Actividad de las membranas impregnadas con Li.	94

III.5. Actividad de las membranas impregnadas con Na.	97
III.6. Actividad de los reactores convencionales.	100
III.7. Comparación de los resultados obtenidos con los distintos tipos de reactores en experimentos en blanco. Condiciones óptimas de operación.	103
III.8. Cinética de la reacción sobre la membrana.	105
IV. SELECCIÓN DE UN CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE A.O.M.	113
IV.1. Introducción.	115
<i>IV.1.1. Comparación de catalizadores para el proceso de A.O.M.</i>	115
<i>IV.1.2. Catalizadores de Li/MgO.</i>	119
IV.2. Ensayos de catalizadores en reactor convencional.	121
<i>IV.2.1. Catalizadores basados en el Li/MgO.</i>	121
<i>IV.2.2. Catalizadores del tipo A/B/MgO.</i>	125
<i>IV.2.3. Catalizadores que contienen lantánidos y metales de transición.</i>	130
IV.3. Comparación entre los reactores de membrana y los reactores convencionales para los diversos catalizadores seleccionados.	135
<i>IV.3.1. 3 % Li/MgO (A).</i>	135
<i>IV.3.2. 3 % Li/MgO (B).</i>	139
<i>IV.3.3. 3 % Li/0.33 % Sn/MgO (B).</i>	146
<i>IV.3.4. 3 % Li/3 % Na/MgO.</i>	147
<i>IV.3.5. 4 % Li/2 % La/MgO.</i>	152
<i>IV.3.6. 50 % mol Na/Sm₂O₃.</i>	153
<i>IV.3.7. Na/W/Mn/SiO₂.</i>	160
IV.4. Selección de un catalizador para el estudio de la reacción de A.O.M. en el reactor de membrana.	160
V. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL REACTOR DE MEMBRANA.	163
V.1. Introducción.	165
V.2. Estabilidad del catalizador Li/MgO en los reactores RMCA y RCAA.	168
<i>V.2.1. Estabilidad del catalizador en el RMCA.</i>	168
<i>V.2.2. Estabilidad del catalizador en el RCAA.</i>	172
V.3. Influencia de las condiciones de operación en el reactor de membrana.	174

<i>V.3.1. Resultados con perfiles simétricos de temperatura.</i>	175
<i>V.3.2. Resultados con perfiles no simétricos de temperatura.</i>	179
V.4. Influencia de la geometría del lecho de catalizador.	182
<i>V.4.1. Influencia de la sección del lecho de catalizador.</i>	183
<i>V.4.2. Influencia de la longitud del lecho de catalizador.</i>	187
V.5. Influencia de las dimensiones del lecho de catalizador y del material de la pared en el reactor convencional.	195
V.6. Funcionamiento comparado de las configuraciones anular y cilíndrica en los reactores de membrana y convencional.	199
V.7. Influencia de la impregnación de la membrana en los correspondientes reactores.	203
V.8. Funcionamiento óptimo del reactor de membrana.	205
V.9. Discusión de las curvas de selectividad frente a conversión en los reactores de membrana.	211
VI. REACTORES DE MEMBRANA CON PERMEACIÓN NO UNIFORME.	217
VI.1. Introducción.	219
<i>VI.1.1. Configuraciones de reactor utilizadas.</i>	219
VI.2. Reactores mixtos.	222
<i>VI.2.1. Reactores mixtos anulares.</i>	222
<i>VI.2.2. Reactores mixtos cilíndricos.</i>	228
VI.3. Reactor mixto con alternancia de paredes permeables e impermeables (RMAC).	235
VI.4. Reactores de membrana con pared no uniforme.	238
<i>VI.4.1. Reactores de membrana con pared moderadamente no uniforme.</i>	239
<i>VI.4.2. Reactores de membrana con pared fuertemente no uniforme.</i>	243
VI.5. Comparación de los diferentes reactores utilizados.	249
VII. UTILIZACIÓN DE DILUYENTES EN LA REACCIÓN DE A.O.M.	255
VII.1. Introducción.	257
VII.2. Dilución con inerte (He o N₂).	260
VII.3. Dilución con CO₂.	274
VII.4. Dilución con H₂O.	275
VIII. MODELADO DEL REACTOR DE MEMBRANA.	283

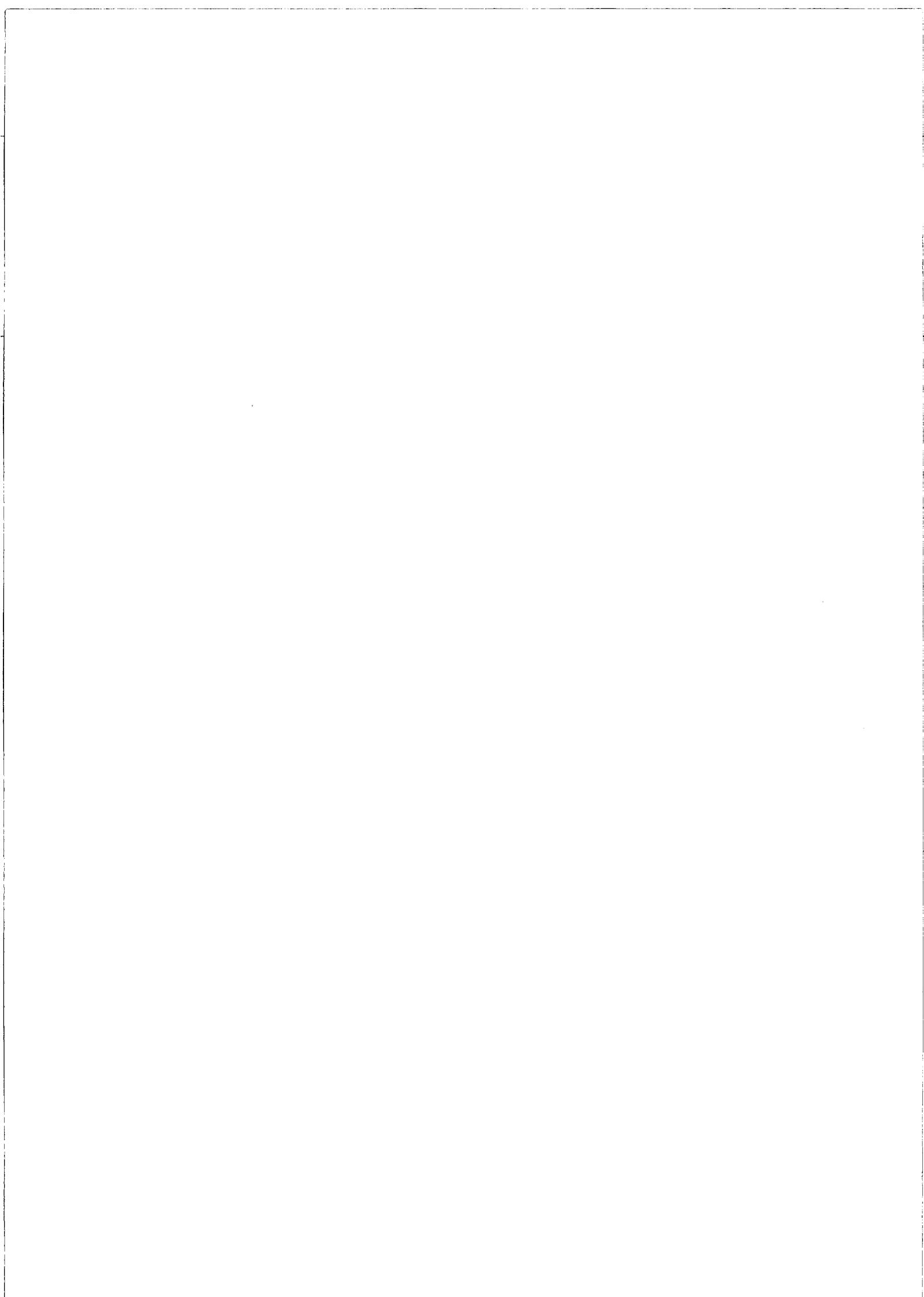
VIII.1. Introducción.	285
VIII.2. Modelo de un reactor de membrana con pared no catalítica utilizado para la reacción de A.O.M.	287
VIII.3. El reactor convencional frente al reactor de membrana inerte.	291
VIII.4. El reactor de membrana inerte frente al reactor de membrana catalítica.	298
VIII.5. Efecto de la variación de la membrana en el comportamiento del reactor.	302
IX. OTRAS APLICACIONES DEL REACTOR DE MEMBRANA.	307
IX.1. Utilización del reactor de membrana como reactor intrínsecamente más seguro.	309
<i>IX.1.1. Medidas en estado estacionario.</i>	311
<i>IX.1.2. Medidas en estado no estacionario.</i>	318
IX.2. Utilización del reactor de membrana en la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.).	321
<i>IX.2.1. Experimentos sin catalizador.</i>	324
<i>IX.2.2. Experimentos sin catalizador. Formación de coque.</i>	325
<i>IX.2.3. Experimentos con catalizador.</i>	331
<i>IX.2.3.1. Influencia de la temperatura en el reactor de membrana.</i>	331
<i>IX.2.3.2. Comparación del reactor de membrana y del reactor convencional en el proceso de D.O.E.</i>	334
<i>IX.2.3.3. Utilización de reactores mixtos en la D.O.E.</i>	347
IX.3. Utilización del reactor de membrana para producir gas de síntesis por oxidación parcial de CH₄.	350
<i>IX.3.1. Sistema experimental.</i>	353
<i>IX.3.2. Experimentos preliminares en el reactor convencional.</i>	354
<i>IX.3.3. Resultados obtenidos en el reactor de membrana.</i>	358
X. RESUMEN Y CONCLUSIONES.	367
X.1. Resumen.	369
X.2. Conclusiones.	371
XI. BIBLIOGRAFÍA.	375
X.1. Bibliografía general.	377
X.2. Publicaciones resultantes de la presente investigación.	386

ANEXO.	389
A.1. Programa para la simulación de un reactor de membrana catalítica para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano.	391
A.2. Variables.	401

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN.

I.1. Aspectos generales del gas natural. I.2. Procesos de conversión del gas natural.
I.2.1. Procesos de síntesis indirecta. I.2.2. Procesos de síntesis directa. I.2.2.1. Producción de oxigenados (formaldehído y metanol). I.2.2.2. Procesos pirolíticos. I.2.2.3. Producción de halogenados. I.2.2.4. Acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.). **I.3. Proceso de acoplamiento oxidativo de metano. I.3.1. Modos de operación. I.3.2. Diferentes especies de oxígeno activo. I.3.3. Catalizadores. I.3.3.1. Catalizadores que contienen elementos alcalinos y alcalino-térreos. I.3.3.2. Catalizadores que contienen tierras raras. I.3.3.3. Catalizadores que contienen metales de transición. I.3.3.4. Catalizadores que contienen metales de postransición. I.3.3.5. Catalizadores que contienen haluros. I.3.4. Mecanismos de reacción. I.3.5. Influencia de las condiciones del proceso. I.3.6. Reactores para el A.O.M. I.3.7. Procesos propuestos para realizar en una planta industrial la síntesis de hidrocarburos por A.O.M. I.3.7.1. El proceso de ARCO. I.3.7.2. El proceso de Union Carbide. I.3.7.3. El proceso OXCO de CSIRO/BHP. I.3.7.4. El proceso de IFP. I.3.7.5. Otros procesos.** **I.4. Reactores de membrana inorgánica. I.4.1. Membranas inorgánicas. I.4.1.1. Membranas metálicas. I.4.1.2. Membranas sólido-electrolíticas. I.4.1.3. Membranas porosas. I.4.2. Aplicaciones de los reactores de membrana inorgánica. I.4.2.1. Reactores basados en membranas metálicas. I.4.2.2. Reactores basados en membranas sólido-electrolíticas. I.4.2.3. Reactores basados en membranas porosas. I.4.3. Síntesis de hidrocarburos por A.O.M. en reactores de membrana. I.5. Objetivos de la presente investigación.**



I. INTRODUCCIÓN.

El trabajo pionero de Keller y Bhasin (1982) sobre acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.) para dar etano y etileno abrió una nueva ruta para la obtención de hidrocarburos a partir de metano por síntesis directa. Este trabajo fue el punto de partida para numerosos grupos de investigación que, durante la pasada década y la actual, se han esforzado en profundizar en la obtención de hidrocarburos a partir de CH₄ por vía oxidativa, tal como puede constatarse en algunas de las revisiones recientes sobre la oxidación en general del metano: Pitchai y Klier (1986), Srivastava y cols. (1992), Fox (1993) y Parkyns y cols. (1993); y en particular sobre el A.O.M.: Lee y Oyama (1988), Amenomiya y cols. (1990) y Maitra (1993).

En esta introducción se presentan, en primer lugar, algunas consideraciones sobre el gas natural, cuyo principal componente es el CH₄, y sobre sus posibilidades de reacción. Después se exponen los diferentes aspectos del proceso de A.O.M. Por último, se hablará de los reactores de membrana y de sus posibilidades de aplicación en el A.O.M.

I.1. Aspectos generales del gas natural.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, esencialmente metano, etano, propano y butano; con cantidades variables de otros compuestos considerados impurezas como N₂, CO₂, He y H₂S. Por término medio en el gas natural hay un 90 % de CH₄, si bien su riqueza puede variar desde el 75 hasta el 99 %.

El gas natural se formó durante diversas épocas de la historia de la tierra para acumularse en depósitos constituidos en zonas porosas o accidentadas del subsuelo. El gas natural es extraído por medio de pozos que llegan hasta estos depósitos. En la tabla I.1 se muestran las reservas estimadas de gas natural en enero de 1990. El consumo de gas natural en 1989 fue de $2 \cdot 10^{12}$ m³ (15 °C y 1 atm). Manteniendo este consumo los recursos existentes en 1990, $130 \cdot 10^{12}$ m³ (15 °C y 1 atm), podrían durar 65 años.

En 1981 el precio del petróleo era de unos 40 dólares/barril. Muchas de las previsiones económicas en torno a los procesos que involucran al gas natural se realizaron aventurando para el futuro, para nuestros días, precios de petróleo de hasta 100 dólares/barril (Parkyns y cols. (1993)). En la actualidad el precio del crudo ha caído hasta unos 20 dólares/barril y los expertos auguran crecimientos muy modestos para lo que resta de milenio. En la tabla I.2 se ofrece el intervalo de precios aproximados que el

gas natural tiene para fines industriales dependiendo de su ubicación. El precio del gas natural es un orden de magnitud mayor donde se consume que en los yacimientos. Por otra parte, el precio tan bajo que alcanza en determinadas localizaciones (no sólo en los yacimientos, también en las refinerías como fracción más ligera) hace que tenga escaso valor como subproducto, de modo que en ocasiones sea eliminado por combustión, con la consiguiente pérdida de una posible materia prima e incremento del efecto invernadero.

Tabla I.1. Reservas estimadas de gas natural a 1 de enero de 1990, expresadas como volumen (Vol), energía (E) y porcentaje sobre el total, de Hammer y cols. (1991).

Área	Vol·10 ⁻¹² m ³ (15 °C, 1 atm)	E·10 ⁻¹⁸ J	%
América del Norte	7.6	267	5.9
Iberoamérica	7.2	252	5.5
Europa Occidental	5.4	191	4.2
Unión Soviética y Europa del Este (i)	52.6	1852	40.7
África	8.2	289	6.4
Oriente Medio	37.8	1329	29.2
Asia, Oceanía	10.5	370	8.1
Total	129.3	4550	100.0

(i) Antiguos territorios.

Tabla I.2. Precios del gas natural según su localización, de Parkyns y cols. (1993).

Localización	dólares/GJ	dólares/te (i)
Oriente Medio	15-30	8-16
Europa Occidental	300-375	150-190
E.E.U.U./Canada	120-225	60-110

(i) te es tonelada equivalente.

En la tabla I.3 se muestran los precios que diversos productos, que pueden o podrían sintetizarse a partir del gas natural, alcanzaron en el último cuarto de 1992, así como su consumo. En particular, el precio del etileno ha fluctuado mucho en los últimos años, reflejo de la crisis político-económica que se ha padecido.

Después de lo dicho hasta el momento, convendría puntualizar lo siguiente:

(1) El etileno es el producto que mayor valor añadido da al gas natural, su precio está basado en el craqueo térmico de etano y de naftas, y es este proceso establecido el que serviría como nivel de referencia a una nueva tecnología fundada en el A.O.M.

(2) Aunque sean altos los costes de las plantas de reformado con vapor para obtener amoniaco y metanol tales productos se venden baratos. Por esto cualquier planta, que estuviese basada en un nuevo proceso, debería estar situada donde el gas natural es más barato. Hay que tener en cuenta que el metanol tiene una entalpía de combustión de alrededor de la mitad del gas natural o de la gasolina, con lo que su precio real para aplicaciones energéticas es del doble (220 dólares/te), más alto que el de cualquier otro combustible.

(3) Con el precio del gas natural en Europa Occidental, ver la tabla I.2, no cabe esperar el desarrollo de un proceso basado en el gas natural cuyo producto final sea la gasolina a un precio comparable al que tiene como derivado del petróleo.

Tabla I.3. Precios corrientes de productos potenciales derivados del gas natural, datos de 1992, de Parkyns y cols. (1993).

Producto	Mercado anual 10 ⁶ t	Tasa de crecimiento anual (%)	Precio (dólares/t) (i)
Metanol	20	3-4	110
Amoniaco	110	4-5	100
Etanol	2	-	350
Etileno	65	2-3	450
Gasolina	730	1.4	217
Gasóleo/queroseno	900	0.7	190

(i) Durante el último cuarto de 1992.

Debido en buena parte a estos tres puntos las compañías petroleras han perdido su inicial entusiasmo por los procesos de conversión del gas natural. El principal incentivo radica en el transporte del gas natural. El gas natural tiene una densidad energética baja comparada con los productos líquidos derivados del petróleo y su licuefacción trae consigo elevados costes. En la tabla I.4 se muestran los costes

derivados del transporte a largas distancias de diversos combustibles. Para la distancia de 10000 km la divergencia entre el coste menor y el mayor resulta excesiva, llegando a ser mayor el coste del transporte que el propio valor del gas natural. Por el contrario, el precio de los combustibles líquidos no se grava con el transporte en más de un 10 %.

Tabla I.4. Coste del transporte de varios combustibles, de Parkyns y cols. (1993).

Distancia	Coste en dólares/GJ (\$/te)	
	1000 km	10000 km
Petróleo	2.3 (1.2)	23 (12)
Metanol	7.5 (2)	45 (12)
GNL (i)	15 (8)	128 (70)
Gas natural (ii)	23 (12)	225 (120)

(i) Gas natural licuado.

(ii) Transportado por tierra a través de gasoductos.

Asumiendo en el A.O.M. una selectividad a etileno del 80 %, que pudiera ser mantenida en una planta a gran escala, y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, harían falta sólo 1.4 te de CH₄ en forma de gas natural (90 % de riqueza en CH₄) por cada te producida de etileno. La alternativa sería fabricar etileno en los lugares donde el gas natural es barato y llevarlo como tal en forma líquida a los lugares de consumo. Según Parkyns y cols. (1993), el coste del transporte por barco (10000 km) del etileno refrigerado en tanques no muy presurizados podría ser de unos 50 dólares/te, menor que el asignado al gas natural licuado.

I.2. Procesos de conversión del gas natural.

Los procesos de conversión del gas natural se dividen en dos: de vía directa y de vía indirecta. Los primeros están desarrollándose en su mayoría, mientras que los segundos están implantados en la industria desde hace ya 50 ó 60 años.

I.2.1. Procesos de síntesis indirecta.

Todos ellos pasan por la obtención de gas de síntesis (mezclas de H₂ y CO). El gas de síntesis se obtiene por reformado de CH₄ con vapor de agua en un proceso endotérmico que requiere temperaturas de 750-900 °C, presiones de 18-20 bar y

relaciones H_2O/CH_4 de 1.5 a 3 dependiendo de su destino. Existe otro proceso industrial, autotérmico, en el que la alimentación consiste en mezclas de CH_4 , H_2O y O_2 . En este caso, en un inicio se produce la combustión de parte del CH_4 , obteniéndose así el calor necesario para realizar el reformado con CO_2 y H_2O del CH_4 restante. Frente a estos dos procesos está la oxidación parcial catalítica de CH_4 , o reformado con O_2 , proceso exotérmico que todavía está en su fase de desarrollo.

Una vez que se obtiene el gas de síntesis se pueden sintetizar distintos productos químicos con selectividades excelentes. En la tabla I.5 se encuentran algunas de las estequiometrías requeridas.

Tabla I.5. Estequiometrías para la conversión del gas de síntesis.

Gas de síntesis para	Estequiometría		
	H_2	CO	N_2
Amoniaco	3	0	1
Metanol	2	1	0
Fischer-Tropsch	2	1	0

En la producción de amoniaco el CH_4 es oxidado con aire y el CO producido es convertido por reacción con vapor en CO_2 y H_2 . A partir de metanol se puede producir gasolina por el llamado proceso MTG (Methanol To Gasoline) de la compañía Mobil, proceso que ha operado en Nueva Zelanda, aunque la gasolina obtenida es más cara que la proveniente del petróleo; la misma compañía ha desarrollado el proceso MTO (Methanol To Olephins) para producir olefinas también a partir de metanol. Por el proceso de Fischer-Tropsch se pueden sintetizar parafinas a partir de gas de síntesis. En 1988 Chaumette y cols. anunciaron la construcción, por parte de la compañía Shell, de una planta en Malaisia combinando las etapas de reformado, síntesis de Fischer-Tropsch y producción de gasolina a partir de parafinas por su proceso SMDS (Shell Middle Distillate).

Por otra parte, la posibilidad de utilizar el CO_2 como oxidante del CH_4 (Vernon y cols. (1992)), esto es, de un reformado con CO_2 , abre un campo de gran interés desde el punto de vista del medio ambiente.

I.2.2. Procesos de síntesis directa.

Estos procesos comprenden la formación directa a partir de CH_4 , sin la concurrencia del gas de síntesis, de hidrocarburos, de productos oxigenados o de halogenados. Como el número de procesos de conversión directa de CH_4 es muy grande, Kuo (1987) propuso la siguiente clasificación:

- (1) Oxidación parcial (a formaldehído, metanol, haluros de metilo u otros).
 - Utilizando O_2 .
 - Utilizando óxidos de nitrógeno.
 - Utilizando halógenos.
 - Utilizando catalizadores superácidos.
- (2) Acoplamiento oxidativo a etano y etileno.
- (3) Conversión directa a acetileno u otros hidrocarburos superiores.
 - A acetileno por pirólisis térmica.
 - A acetileno usando arco eléctrico o plasma.
 - A acetileno vía oxidación parcial.
 - A otros hidrocarburos superiores.
- (4) Otros procesos de conversión directa.
 - Alquilación con hidrocarburos.
 - Activación usando metales, óxidos metálicos o complejos metálicos.
 - Conversión usando carbón.

En presencia de catalizadores superácidos el CH_4 sufre reacciones de condensación a hidrocarburos a temperaturas de 50-200 °C, el principal problema de este proceso está en la alta corrosión que implica el uso de estos catalizadores. La alquilación con hidrocarburos consiste en un acoplamiento cruzado entre una molécula de CH_4 y, por ejemplo, una olefina. La activación mediante metales, óxidos metálicos o complejos metálicos trata de romper el enlace C-H utilizando condiciones suaves. El proceso que utiliza carbón presenta conversiones muy bajas a temperaturas de 900-1000 °C, por lo que no tiene interés práctico. A continuación se van a detallar los procesos más relevantes.

I.2.2.1. Producción de oxigenados (formaldehído y metanol).

Las reacciones que resumen los procesos de formación de metanol y de formaldehído por oxidación parcial de CH_4 son las que siguen, ambas favorables en términos termodinámicos:

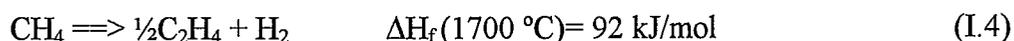


Los procesos de formación de formaldehído y de metanol a partir de CH_4 se agrupan en: (1) reacción homogénea a elevada presión y (2) reacción catalítica. En cuanto al metanol, se han publicado rendimientos mayores en fase gas que con catalizador (metales soportados) por parte de Yarlagađa y cols. (1988), que obtuvieron un rendimiento a metanol del 7.2 % con una selectividad del 72 % pasando una mezcla de CH_4 y O_2 a través de un tubo vacío a 450 °C y 50 bar. Sin embargo, la mayoría de los autores obtienen selectividades menores del 40 %. Brown y Parkyns (1991) afirman que los rendimientos de Yarlagađa y cols. (1988) son anómalos y que no hay coherencia entre los resultados obtenidos y las condiciones utilizadas en ese trabajo.

En cuanto a la síntesis de formaldehído los rendimientos habituales no pasan del 7 %. Según Fierro (1992), los sistemas catalíticos existentes para la oxidación de CH_4 a formaldehído son poco eficientes, a pesar de lo cual no parece probable superar estos valores a corto plazo.

I.2.2.2. Procesos pirolíticos.

La producción de C_2H_2 por pirólisis de CH_4 ha sido un proceso comercial durante 50 años y responde a dos esquemas. El primero y más antiguo lo componen las dos reacciones que siguen:



Debido a su alta endotermicidad este proceso requiere temperaturas muy elevadas, entre 1500 y 2000 °C. La manera de suministrar la energía dio lugar a dos procesos distintos: uno que utilizaba un arco eléctrico (proceso Huels) y otro que utilizaba gasóleo (proceso Wulff). En los dos se formaba H_2 y coque, pero en el proceso con arco eléctrico la relación $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ era de 5, mientras que en el de Wulff era de 1.

El segundo esquema para la producción de C_2H_2 por pirólisis de CH_4 viene dado por las dos reacciones siguientes:





Este proceso, desarrollado por BASF, opera a 1500 °C y convierte el 95 % del CH₄ con una selectividad a C₂H₂ del 30 %. Se trata de un proceso ineficaz en cuanto a la utilización del carbono. Hasta mitad de los años 60 el C₂H₂ era la base de toda la industria petroquímica, después apareció el C₂H₄, producto más barato, y los procesos que se acaban de describir dejaron de ser viables, aunque puedan mantenerse en áreas donde la electricidad sea muy barata.

I.2.2.3. Producción de halogenados.

Se trata de la oxidación del CH₄ con halógenos. Es conveniente trabajar en condiciones en las que el producto principal sea CH₃Cl y se evite la formación de CH₂Cl₂, CHCl₃ y CHCl₄. Los clorometanos formados, en presencia de catalizadores de zeolitas, dan origen a hidrocarburos y HCl, recuperándose el Cl₂ por oxidación del ácido. Uno de los inconvenientes de estos métodos es el tener que utilizar materiales especiales para evitar la corrosión por HCl y Cl₂. Además, la presencia de trazas de Cl₂ en la gasolina, inevitable con este proceso, es indeseable por la posible corrosión de los motores de combustión.

I.2.2.4. Acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M).

De todos los procesos en desarrollo que involucran al CH₄ es al de A.O.M. al que más esfuerzo se le ha dedicado desde que en 1982 Keller y Bhasin publicaran sus resultados. Tal esfuerzo ha llevado, según Lunsford (1994), a un adelanto significativo, hasta el punto de que hoy es posible obtener con muchos catalizadores, sin utilizar dilución, conversiones de CH₄ del 20 % con selectividades a C₂ (C₂H₆ y C₂H₄) del 80 %. En particular, sigue diciendo el mismo autor, es preciso fijarse en aquellos catalizadores capaces de mantener durante largos periodos de tiempo selectividades de más del 80 % con conversiones de alrededor del 15 %.

El A.O.M. es un proceso muy exotérmico que se lleva a cabo sobre óxidos metálicos a temperaturas comprendidas entre 700 y 900 °C. Los productos del proceso son C₂H₆, C₂H₄, C₃₊ (es decir, hidrocarburos de 3 átomos de carbono y superiores), CO, CO₂, H₂ y H₂O. Los CO_x (CO y CO₂), productos de la combustión total, se pueden formar a partir del CH₄ ó también a partir de los hidrocarburos. Esto último dificulta que se alcancen altos rendimientos a hidrocarburos en el proceso. Así, se puede decir que los

mejores resultados reportados en la última década parece que tienden hacia un límite de conversión de CH₄ del 25 % con una selectividad a hidrocarburos del 90 %, lo que pondría el futuro del A.O.M., en términos de rentabilidad económica, en manos de nuevos procesos de separación y de nuevos reactores, que por una parte controlen la exotermicidad del proceso y que, por otra parte, sean capaces de mantener una alta selectividad a hidrocarburos.

I.3. Proceso de acoplamiento oxidativo de metano.

En este trabajo se va a tratar del acoplamiento oxidativo del CH₄ (A.O.M.), es decir, dos moléculas de CH₄ reaccionan y se condensan para dar, en una primera etapa, una molécula de C₂H₆. Éste puede deshidrogenarse por vía oxidativa o no, para dar C₂H₄, y los C₂ a su vez acoplarse dando hidrocarburos mayores. El acoplamiento oxidativo se puede extender a otras moléculas más complejas. Por ejemplo, dos moléculas de propileno pueden acoplarse para dar hexadieno y benceno (Swift y Bozik (1971)), dos de isobutileno para dar dimetilhexadieno y xileno (Bozik y Swift (1971)), y dos de tolueno para dar difeniletano y difeniletileno (Montgomery y cols., (1976) y Hupp y Swift (1979)). En estos tres ejemplos, al igual que para el A.O.M., las moléculas que se acoplan son iguales y, con toda lógica, sus reactividades también lo son. Se puede dar el caso en que el acoplamiento sea cruzado, acoplándose dos moléculas diferentes. En este caso las condiciones, sobre todo la temperatura, han de ser lo suficiente fuertes como para que se active la molécula menos reactiva. Otsuka y cols. (1992) y Khan y Ruckenstein (1993a) han estudiado el acoplamiento cruzado de tolueno y CH₄ para dar estireno, y Khan y Ruckenstein (1993b) el de acetonitrilo y CH₄ para dar acrilonitrilo.

Dicho lo anterior, la discusión siguiente se va centrar en el A.O.M. Aunque el primer trabajo publicado sobre A.O.M. se atribuye a Keller y Bhasin (1982), es anterior a éste el trabajo publicado por Fang y Yeh en 1981 utilizando el catalizador ThO₂/SiO₂, si bien el trabajo de los primeros autores aborda la reacción sobre un elevado número de sólidos y en él se vislumbra un nuevo campo de investigación centrado en la conversión del gas natural. El CH₄ es un alcano muy estable y su conversión directa en C₂H₆ es una reacción con variación positiva de la energía libre:



Sin embargo, esta desventaja termodinámica puede salvarse utilizando un oxidante:



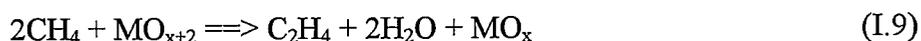
A esta última reacción, la condensación oxidativa del CH_4 , se la conoce como acoplamiento oxidativo de metano, y también, aunque en menor medida, como dimerización oxidativa de metano. El C_2H_6 es el producto principal, si bien puede deshidrogenarse a C_2H_4 . Por otra parte, la presencia de O_2 , y en general de cualquier otro oxidante, hace que sea posible la oxidación total a CO y CO_2 , tanto del CH_4 como de los productos de acoplamiento.

El A.O.M. sobre catalizadores de óxidos metálicos es una reacción heterogénea-homogénea en la que, según Lunsford (1991), los radicales metilo ($\text{CH}_3\cdot$), generados en la superficie del catalizador, inician las reacciones en fase gas que a su vez consumen más CH_4 ; además, estas reacciones en fase gas son en parte responsables de la deshidrogenación del C_2H_6 a C_2H_4 y de la formación de CO_x . Las reacciones secundarias de los radicales metilo también contribuyen a la formación de CO_x .

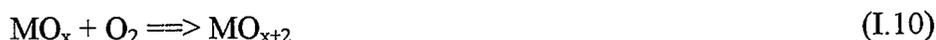
1.3.1. Modos de operación.

Este apartado se refiere a dos modos de operación distintos en lo que toca al contacto entre el CH_4 y el O_2 : modo cíclico, que supone la alimentación secuencial de los dos reactantes, de manera que no lleguen a estar juntos al mismo tiempo con el catalizador, requiriendo catalizadores reducibles; y coalimentación, donde ambos reactantes coinciden en el mismo espacio de tiempo sobre el catalizador. En la figura I.1 se esquematizan ambos modos de operación.

Keller y Bhasin (1982) en su primer trabajo sobre A.O.M. ensayaron ambos modos de operación. En el modo cíclico se utiliza como fuente de O_2 un óxido metálico reducible. Una reacción típica podría ser la siguiente:



Donde MO_{x+2} y MO_x representan el óxido metálico y el óxido metálico reducido, respectivamente. Este último sería reoxidado con O_2 :



La combinación de estas dos secuencias da la siguiente ecuación de acoplamiento:



Esta ruta de acoplamiento puede utilizar aire en el proceso de reoxidación del catalizador. Además, al no llegar a estar en contacto con el O_2 gaseoso ni el CH_4 ni los productos de acoplamiento, se eliminan las oxidaciones en fase gas y podrían, en principio, eliminarse las reacciones de oxidación total. Por la misma razón este proceso lleva a una operación más segura. Sin embargo, con este modo de contacto se trabaja en estado no estacionario y la conversión de CH_4 y la selectividad a hidrocarburos varían con el tiempo; por otro lado, el catalizador ha de poder reducirse en cantidad y con velocidad suficientes. Por estas dos últimas cuestiones no hay muchos trabajos que se refieran al modo cíclico, también llamado ciclo redox, si bien Jones y cols. (1984) patentaron un gran número de óxidos para trabajar en él.

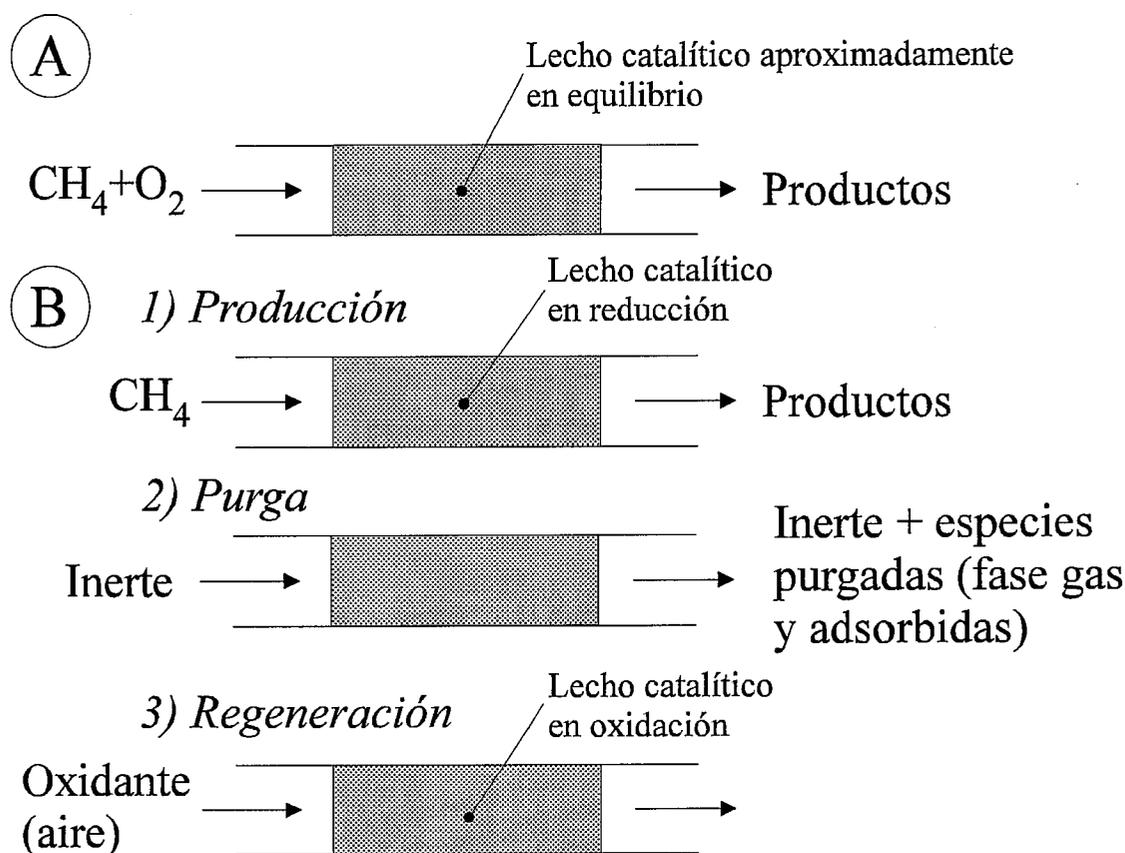


Figura I.1. Operación de un reactor de lecho fijo en el proceso de A.O.M. A) Coalimentación. B) Operación en el modo cíclico.

En cuanto a la denominada coalimentación, además de la coalimentación de CH_4 y O_2 a la entrada del reactor, hay que tener en cuenta otros modos de operación en que ambos reactantes se contacten al mismo tiempo sobre la superficie del catalizador. Más adelante se discutirán diferentes modos de contacto simultáneo entre el CH_4 y el O_2 .

1.3.2. Diferentes especies de oxígeno activo.

En principio, el oxígeno necesario para la reacción puede tener tres procedencias: especies oxigenadas (casi siempre O_2) en la fase gas, oxígeno adsorbido sobre el catalizador y oxígeno perteneciente a la estructura del sólido. Una buena parte de la investigación en A.O.M. se ha dedicado a desentrañar el papel jugado por el oxígeno de distintas procedencias y la interacción específica de este oxígeno con la superficie del catalizador para formar los centros activos de la reacción.

Otsuka y cols. (1992) discutieron sus propios resultados de unos años antes realizados sobre Sm_2O_3 utilizando como oxidantes O_2 y N_2O (Otsuka y Jinno (1986) y Otsuka y Nakajima (1987)). El N_2O sería considerado como fuente de O^- superficial u oxígeno atómico. Dado que la velocidad de acoplamiento oxidativo de CH_4 es 2 ó 3 órdenes de magnitud mayor con O_2 que con N_2O , concluyen que la contribución del oxígeno superficial (O^-) a la activación del CH_4 es despreciable.

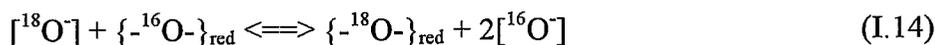
En el modo cíclico la reacción de acoplamiento la llevan a cabo especies de oxígeno reticular. Los mismos autores, Otsuka y cols. (1992), estudiaron en el mismo catalizador Sm_2O_3 el acoplamiento del CH_4 en modo cíclico, es decir, sin O_2 gaseoso, e introduciendo en la atmósfera de reacción O_2 gaseoso, el cual se adsorbe sobre la superficie del catalizador para activarse. Aparte de las distintas distribuciones de productos que se obtenían, la reactividad del oxígeno adsorbido era mucho mayor que la del oxígeno de la red (hasta 3 órdenes de magnitud más), al considerar las velocidades iniciales de conversión de CH_4 por gramo de catalizador. La conclusión de Otsuka y cols. (1992) fue que la contribución del oxígeno de la red al A.O.M. sobre Sm_2O_3 es despreciable cuando se trabaja en el modo normal de coalimentación de CH_4 y O_2 .

Los resultados precedentes sugieren que el oxígeno activo en el A.O.M. sobre Sm_2O_3 es una especie diatómica, tal como O_2^- , O_2^{2-} ó el propio O_2 quimisorbido. Otsuka y cols. (1987) al comparar los resultados obtenidos, a temperaturas de 25-500 °C, con Na_2O y con una mezcla de Na_2O y Na_2O_2 no encuentran diferencias que no puedan atribuirse al error experimental. En suma, concluyen que, más que el superóxido, sería el peróxido el responsable de la activación del CH_4 . Así, obtienen una energía de activación para la conversión de CH_4 con Na_2O de 127 kJ/mol, similar a las que otros autores han obtenido para otros catalizadores y a temperaturas de 600 °C o más: 155 kJ/mol para Li/MgO, por Ito y cols. (1985); 135 kJ/mol para Sm_2O_3 , por Otsuka y cols. (1986); y 142 kJ/mol para $BaCeO_3$, por Otsuka y cols. (1987). Por tanto, es razonable pensar que el O_2^{2-} es una especie activa para el A.O.M., incluso a altas temperaturas. Tratando de

ampliar estos supuestos revisan también sus propios resultados sobre el catalizador LiNiO_2 (Hatano y Otsuka (1988)), sistema en el que el O_2 gaseoso apenas tiene influencia en la formación de hidrocarburos. Para este catalizador parece ser que la reacción de acoplamiento se produce sólo en su superficie, en cuyos centros activos se adsorbería el CH_4 .

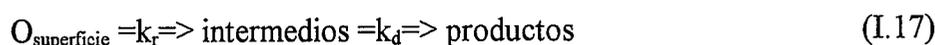
A partir de los experimentos con Sm_2O_3 , Otsuka y cols. (1992) concluyen que una especie diatómica de oxígeno, con gran probabilidad el O_2^{2-} , puede ser la responsable de la activación del CH_4 . Sin embargo, esto no es general para todos los catalizadores. Las especies activas de oxígeno y el mecanismo por el que reaccionan dependen del tipo de catalizador. A este respecto, cabe señalar la formación de especies $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ en el catalizador Li/MgO , detectada por Driscoll y cols. (1985) y Driscoll y Lunsford (1985), que se discute en el apartado I.3.3.1.

Ekstrom (1992) confirmó utilizando ^{18}O que, en condiciones de reacción, tiene lugar un rápido intercambio entre el oxígeno reticular y el oxígeno de la fase gas que responde al mecanismo siguiente, donde $[\]$ representa una vacancia aniónica:



Por la segunda reacción se forman las especies $[\text{O}^-]$, especies superficiales de las que se sabe que tienen una alta reactividad y son capaces de escindir el enlace C-H.

Peil y cols. (1992) discuten la movilidad del oxígeno de la red en el catalizador Li/MgO . El Li/MgO intercambia oxígeno con más rapidez que el MgO y tal rapidez aumenta al hacerlo la temperatura. Después comparan el comportamiento del Li/MgO , catalizador en principio no reducible, con el del Sn/MgO , catalizador reducible, y proponen el siguiente esquema para el oxígeno:



k_a , k_r , k_d y k_D representan las constantes de velocidad para la adsorción de oxígeno, la reacción superficial, la desorción de los productos y la movilidad (difusión) del oxígeno en la red, respectivamente. En ausencia de CH_4 el oxígeno se adsorbe y puede intercambiarse con el oxígeno de la red. Durante la reacción el CH_4 llega a la superficie del catalizador, se adsorbe e interacciona con el oxígeno adsorbido para dar ciertos intermedios que se desorben como productos. Los valores relativos de k_d y k_D determinan la participación del oxígeno reticular en la reacción. Para óxidos activos no reducibles, como el Li/MgO , k_D es alta en presencia y en ausencia de CH_4 . Sin embargo, para el Sn/MgO la movilidad del oxígeno reticular es baja comparada con la velocidad de desorción del oxígeno en ausencia de CH_4 .

La movilidad del oxígeno reticular es un factor clave en el comportamiento de un catalizador. Un catalizador con baja movilidad de oxígeno (intrínseca o causada por las condiciones de reacción) sólo podrá involucrar a las primeras capas superficiales en la reacción, y su capacidad redox se verá muy reducida. A este respecto, el papel de los promotores es a menudo determinante. Así, Miró y cols. (1990a, b) en estudios con trazadores isotópicos sobre catalizadores con NiTiO_3 encontraron una casi nula actividad redox en el catalizador dopado con Na, mientras que si se usaba Li como dopante la participación del oxígeno reticular se convertía en un factor determinante en el comportamiento del catalizador.

1.3.3. Catalizadores.

En muchos de los catalizadores más activos están presentes los cationes correspondientes a los elementos del grupo IA de la tabla periódica. Un esfuerzo de investigación considerable se ha centrado en averiguar el papel de estos iones, y parece ser que, dependiendo del óxido que hace de soporte, tales iones sirven para: (1) crear centros activos del tipo $[\text{M}^+\text{O}^-]$, (2) formar peróxidos superficiales activos (sobre todo con Na^+), y (3) inhibir reacciones secundarias de los intermedios y productos con el óxido que hace de soporte.

Una primera clasificación podría dividir a los catalizadores entre aquellos que operan en modo cíclico y el resto. Sin embargo, en general, se los clasifica atendiendo a su naturaleza química. La clasificación más sencilla desde este punto de vista es la de Lee y Oyama (1988) que establecen tres grupos de catalizadores: (1) óxidos metálicos reducibles, (2) óxidos metálicos no reducibles, y (3) óxidos metálicos de tierras raras. Amenomiya y cols. (1990) amplían la clasificación a cuatro grupos: (1) compuestos de metales alcalinos y alcalino-térreos, (2) compuestos de metales lantánidos y actínidos, (3) compuestos de metales de transición, y (4) compuestos de metales de postransición, a su

vez este último grupo es dividido en otros cinco, según su pertenencia a los grupos IB, IIB, IIIA, IVA y VA de la tabla periódica. Lunsford (1991) añade otro grupo más a la clasificación de Amenomiya y cols. (1990), el llamado de los óxidos monofásicos, y divide el primer grupo de la clasificación de Amenomiya y cols. (1990) en otros tres: (1) iones del grupo IA sobre óxidos del grupo IIA, (2) óxidos o carbonatos del grupo IA sobre óxidos básicos, y (3) óxidos del grupo IIA sobre óxidos básicos. Por último, Srivastava y cols. (1992) establecen los siguientes cuatro grupos: (1) óxidos metálicos, (2) óxidos lantánidos, (3) óxidos metálicos promovidos por metales alcalinos, y (4) catalizadores que contienen cloruros.

En este trabajo, siguiendo los pasos de los autores citados en el párrafo anterior, se han clasificado los catalizadores en cinco grupos que pueden verse en la tabla I.6.

Tabla I.6. Clasificación de los catalizadores para A.O.M.

Tipo (i)	Ejemplo	Referencia
Alcalinos y alcalino-térreos.	Li/MgO	Ito y Lunsford, 1985
	Na/BaO/MgO	Maitra, 1994
Tierras raras	Sm ₂ O ₃ , La ₂ O ₃	Choudhary y Rane, 1991
Metales de transición	MnO ₂ /SiO ₂	Burch y cols., 1988
	Li ₂ SO ₄ -MnO _x /TiO ₂	Shen y cols., 1990
Metales de postransición	Li/ZnO	Doi y cols., 1988
	PbO/SiO ₂	Hinsen y cols., 1984
Halógenos	LiCl/MgO	Chan y Smith, 1990
	CaCl ₂ /CaO	Shigapov y cols., 1988

(i) Catalizadores que contienen este tipo de elementos.

I.3.3.1. Catalizadores que contienen elementos alcalinos y alcalino-térreos.

Aunque los óxidos de alcalino-térreos por sí solos son activos para la reacción de A.O.M., al promoverlos con metales alcalinos aumentan la conversión de CH₄ y la selectividad a hidrocarburos del sistema resultante. El Li soportado sobre MgO es uno de los catalizadores más activos y selectivos (por ejemplo, Kolts y Lunsford (1986) Matsuura y cols. (1989b), Edwards y cols. (1990) y Choudhary y cols. (1991a)) y más utilizado en el A.O.M. En el catalizador Li/MgO el radio de los dos cationes es muy parecido ($r_{\text{Li}^+} = 0.68 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.66 \text{ \AA}$) y puede reemplazarse el Mg²⁺ por el Li⁺. Tal sustitución, de un ion divalente por otro monovalente en la red cristalina, supone que un

número de iones O^- igual al de Li^+ esté presente en la red para mantener la neutralidad eléctrica.

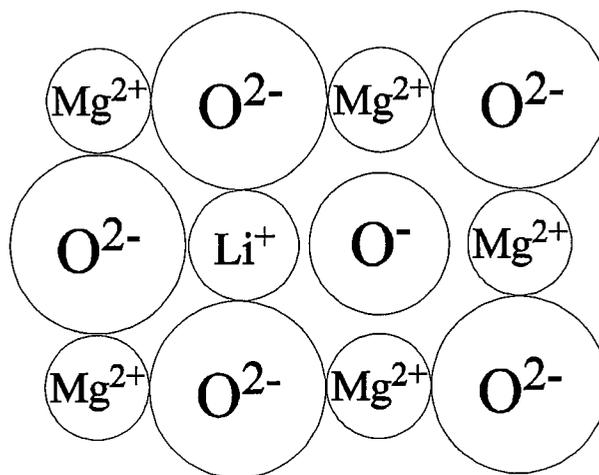
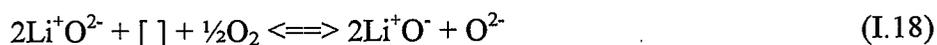


Figura I.2. representación de un centro activo en el catalizador Li/MgO. Adaptado de Lee y Oyama (1988).

Driscoll y cols. (1985) y Driscoll y Lunsford (1985) detectaron, mediante la técnica EPR (Resonancia Paramagnética de Electrones), centros $[Li^+O^-]$ en el catalizador Li/MgO. Encontraron también relación entre la cantidad de radicales metilo que se formaba y el número de estos centros $[Li^+O^-]$, e incluso que la concentración de radicales y la conversión de CH_4 respondían de la misma manera a la variación de la presión de O_2 . A raíz de estos hechos Ito y cols. (1985) propusieron que la activación del CH_4 tiene lugar por abstracción de átomos de hidrógeno sobre los centros activos $[Li^+O^-]$. Estos centros (figura I.2) están formados por las vacantes de oxígeno ($[]$) que se crean entre los iones O^{2-} y Li^+ del siguiente modo:



Las especies superficiales O^- (de los centros $[Li^+O^-]$) son las responsables de la activación del CH_4 . La primera de estas dos reacciones, aunque no es en sentido estricto un equilibrio, indica que el número de centros activos está determinado por la temperatura y por la concentración de O_2 . La regeneración de los centros $[Li^+O^-]$ se produce con la siguiente reacción:



Con menos eficacia que el Li el Na también ha mostrado ser un buen promotor del MgO, y la combinación de Li y de algunos elementos lantánidos (La, Ce, Nd o Sm) ha dado resultados muy interesantes (25.0 % de conversión de CH₄ con un 98.4 de selectividad a hidrocarburos, con una dilución del 67 %) en la promoción del MgO (Yingli y cols. (1988)). Por otra parte, el BeO no muestra selectividad a C₂, aunque sí que lo hace cuando se le añade Li (Doi y cols. (1988)). Lo mismo sucede (Doi y cols. (1988)) con el CaO cuando se promueve con metales alcalinos, Na⁺ y Ca²⁺ tienen radios similares (0.97 Å frente a 0.99 Å) y, por tanto, existen similitudes entre el Na/CaO y el Li/MgO; los SrO, SrCO₃ y el BaO también mejoran su comportamiento al incorporar promotores alcalinos.

I.3.3.2. Catalizadores que contienen tierras raras.

A excepción de los óxidos de Ce, Pr y Tb, que muestran diversos estados de oxidación, se puede decir que, en condiciones adecuadas, el resto de los lantánidos es capaz de oxidar al CH₄ con selectividades a hidrocarburos de más del 80 % (Otsuka y cols. (1985, 1986)). El La₂O₃ es el más básico de todos los óxidos que forman los lantánidos y el que mejores resultados da. Según Maitra (1993) la efectividad de un catalizador depende de su fortaleza como base, es decir, de su capacidad para abstraer uno de los átomos de hidrógeno del CH₄ y producir un radical metilo. Como en el caso de los óxidos de alcalino-térreos, al promover el La₂O₃ con un alcalino o con un alcalino térreo sus resultados mejoran; por ejemplo, con Li (Kolts y Kimble (1986b) y con Sr (Mimoun y cols. (1989) y Dubois y cols. (1991)). También se puede observar mejora en la promoción del Sm₂O₃ con sales de Li y Na (Korf y cols. (1989b)).

Aunque el ThO₂/SiO₂ fue el primer catalizador del que se publicaron resultados en el A.O.M. (Fang y Yeh (1981)), la serie de los actínidos ha sido menos estudiada que la de los lantánidos.

En cuanto a los centros activos que operan en este tipo de catalizadores, Lin y cols. (1986) vieron que el La₂O₃ producía mayor cantidad de radicales metilo que el Li/MgO, pero las especies O⁻ no fueron detectadas sobre la superficie del La₂O₃. Por otro lado, al contrario de lo que sucedía con el Li/MgO, los radicales metilo se formaban en la fase gas con el La₂O₃ sólo cuando había O₂ en la corriente de reactantes. Por esto, sugieren estos autores que las especies activas para este óxido son inestables, las especies

O⁻ se formarían sólo durante la reacción a partir de especies O₂⁻, en la línea de lo expuesto por Otsuka y cols. (1992) (apartado I.3.2).

I.3.3.3. Catalizadores que contienen metales de transición.

Con la excepción de los óxidos de Mn, los óxidos de metales de transición son más selectivos para las reacciones de combustión. Sin embargo, cuando se los soporta, por ejemplo sobre SiO₂, o cuando se los promueve, con haluros de metales alcalinos, la actividad para el A.O.M. mejora. Esto sucede para el MnO₂ (Burch y cols. (1988)) cuando es soportado sobre SiO₂ y promovido con NaCl hasta obtener el sistema NaCl/MnO₂/SiO₂. Así mismo, aunque el TiO₂ presenta una muy baja selectividad a productos de acoplamiento al añadir Li como promotor la selectividad a C₂ mejora hasta alcanzarse el óptimo para un 16.2 % de Li (Lane y Wolf (1988b))

Para estos óxidos, y para los óxidos de elementos de postransición, no está claro cuáles son los procesos de activación del CH₄ y cuales las especies de oxígeno responsables de tal activación. Se ha sugerido que los átomos de hidrógeno se abstraerían del CH₄ con iones O²⁻ de la red en lugares de baja coordinación.

I.3.3.4. Catalizadores que contienen metales de postransición.

Estos resultan menos numerosos que cualquiera de los otros tres tipos de catalizadores descritos. Para los elementos del grupo IB Amenomiya y cols. (1990) sugieren que la promoción del Ag₂O con cloruros de Li o Na podría dar buenos resultados. Del grupo IIB Doi y cols. (1988) han publicado buenos resultados para el ZnO promovido con Li. Del grupo IVA Korf y cols (1989) eligieron el Sn para mejorar el comportamiento del sistema Li/MgO, con el catalizador Sn/Li/MgO emulan los mejores resultados del Li/MgO pero a una temperatura 100 °C inferior. El Sn, al ser un material conductor, podría aumentar la adsorción del O₂ en el catalizador y, también así, la reacción del CH₄.

El Pb, también del grupo IVA de la tabla periódica, es uno de los metales estudiados con más intensidad en el A.O.M. Los óxidos de Pb en estados de oxidación mayores de II son inestables a 1 atm y a temperaturas que llegan hasta los 750 °C. Por tanto, el óxido común en las condiciones del A.O.M es el PbO. De cualquier modo, el problema de los catalizadores de Pb es su volatilidad que puede paliarse utilizando sales no volátiles como PbSO₄ y Pb₃(PO₄)₂. Suzuki y cols. (1990) han publicado buenos resultados para el catalizador PbO/MgO. En cuanto a los elementos del grupo VA,

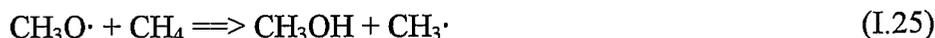
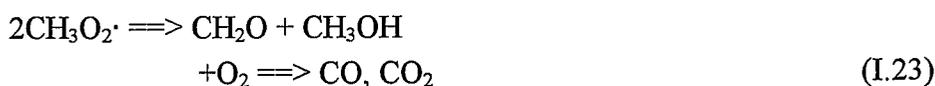
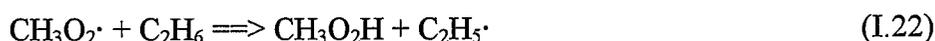
Otsuka y cols. (1985b) han utilizado un sistema para bombear oxígeno a través del ZrO_2 estabilizado con Y utilizando un electrodo de Bi_2O_3/Ag .

I.3.3.5. Catalizadores que contienen haluros.

La adición de haluros a los catalizadores realza la selectividad a C_2 . Este aumento puede observarse también cuando se coalimentan junto con el CH_4 y el O_2 , por ejemplo, CH_3Cl o CH_3CH_2Cl . Según Warren (1992), los iones Cl^- tienen tres efectos en el A.O.M.: (1) aumentar el número de centros activos en el catalizador, (2) inhibir en parte la formación de CO_2 , y (3) aumentar la deshidrogenación de C_2H_6 a C_2H_4 . Sin embargo, a las temperaturas de la reacción los iones Cl^- van perdiéndose en la corriente gaseosa, por lo que estos catalizadores son intrínsecamente inestables.

I.3.4. Mecanismos de reacción.

A continuación se va a exponer el mecanismo de reacción que Lunsford y sus colaboradores (Ito y cols. (1985) y Lin y cols. (1988)) propusieron para los catalizadores formados por un elemento alcalino y un óxido de un alcalino-térreo. De este modo, en el último trabajo citado, con el catalizador Na/CaO , puede encontrarse para las reacciones en fase gas el siguiente mecanismo en el que están involucrados los radicales $CH_3\cdot$ y $CH_3O_2\cdot$. El mecanismo partiría de las ecuaciones I.18-I.20, responsables de la activación del CH_4 .



Este mecanismo procede sólo cuando hay suficientes especies CH_3O_2H presentes. El radical peróxido $CH_3O_2\cdot$, debido a su modesta reactividad, sólo puede abstraer un átomo de hidrógeno de un enlace C-H de la fortaleza del C_2H_6 . Por tanto, la presencia del C_2H_6 ,

que es un producto final de la reacción, cataliza la reacción en cadena. Por otra parte, los radicales peróxido pueden desproporcionarse a formaldehído y a metanol que, a las temperaturas del A.O.M., serían quemados. El principal producto vendría del acoplamiento en fase gas de dos radicales metilo:



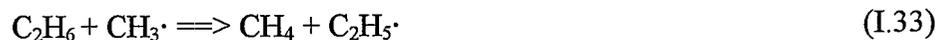
La selectividad a C_2 puede estar influenciada por las reacciones de los radicales metilo con la superficie del catalizador:



Como se ha podido ver las formaciones de C_2H_6 y de CO_x a partir de CH_4 son reacciones paralelas. Por otro lado, el C_2H_6 puede perder un átomo de hidrógeno para producir el correspondiente radical que podría reaccionar en la superficie del catalizador (con un centro activo del tipo $[\text{M}^+\text{O}^-]$) para dar el C_2H_4 :



En otro trabajo del grupo de Lunsford (Lin y cols. (1988)) se observó para tres catalizadores distintos similares relaciones $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, lo cual les llevó a proponer un mecanismo para la deshidrogenación del C_2H_6 en fase gas, y por tanto común a todos ellos:



De modo que en presencia de O_2 la reacción I.35 dominará sobre la I.34. Con respecto a este mecanismo, Maitra (1993), basándose en otros trabajos (Ekstrom (1992)) en los que hay evidencia de que es necesaria la presencia de oxígeno molecular para que se formen

C₂, afirma que el mecanismo del grupo de Lunsford, en términos de centros activos del tipo $[M^+O^-]$, no sería aplicable a todos los catalizadores. El conjunto del mecanismo propuesto por el grupo de Lunsford puede verse en la figura I.3.

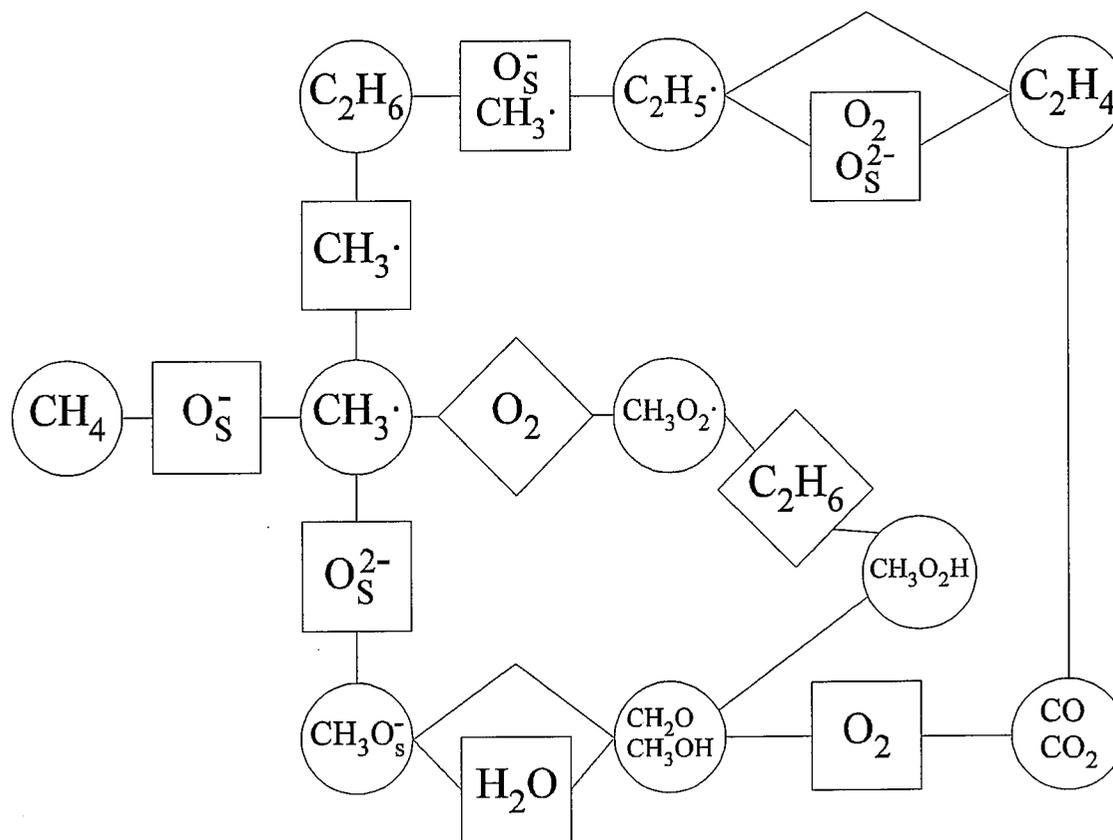


Figura I.3. Mecanismo propuesto por el grupo de Lunsford. Adaptado de Lin y cols. (1988).

Lin y cols. (1986) sugirieron que los radicales metilo podrían reaccionar con la superficie del catalizador y formar radicales carbeno a alta temperatura; dos de estos radicales podrían reaccionar para dar una molécula de C_2H_4 . Martin y Mirodatos (1987) propusieron para el catalizador Li/MgO un mecanismo de reacción en el que tomaban parte radicales carbeno. Según estos autores, especies O^{2-} básicas podrían abstraer un protón del CH_4 , para dar OH^- y CH_3^\cdot , atacando a un ácido de Lewis M^{n+} tal como el Mg^{2+} o el Li^+ (ecuación I.36). El Li^+ abstraería un hidruro y se formaría el carbeno (ecuación I.37). El carbeno se insertaría en fase gas en uno de los enlaces C-H del CH_4 para dar C_2H_6 (ecuación I.38), y el papel del O_2 sería el de regenerar al sólido (ecuación I.39):



Gaffney y cols. (1988), basándose en la reactividad del anión peróxido (O_2^{2-}), ya estudiada por Otsuka y cols. (1987), proponen un mecanismo para el A.O.M. sobre el catalizador $\text{Na/Pr}_2\text{O}_3$. En este caso el O_2^{2-} activaría al CH_4 para dar el producto principal, C_2H_6 , y el anión O^{2-} ; el óxido de Pr se encargaría de regenerar al peróxido; y el O_2 regeneraría el catalizador, pasando el Pr_2O_3 a Pr_6O_{11} .

Otsuka y cols. (1988), para diferentes catalizadores (Sm_2O_3 , Li/MgO , BaCeO_3 , LiCl/NiO , $\text{LiCl/Co}_3\text{O}_4$, CeO_2 y FeNbB-O) en los que la velocidad de reacción del CH_4 dependía de las presiones parciales de los reactantes de forma similar, propusieron el siguiente mecanismo de reacción:



Estas ecuaciones I.40-I.43 se llevarían a cabo en la superficie del catalizador.



Como puede verse en estas ecuaciones una molécula de CH_4 se activaría ($\text{CH}_4^* \cdots \text{S}$) al chocar contra la superficie (S) del catalizador. El CH_4 activado reaccionaría con una especie de oxígeno atómico (O^*) o diatómico (O_2^*) (es posible que se trate del

equivalente a los centros activos $[M^+O^-]$ propuestos por Lunsford y sus colaboradores) dando radicales metilo que gobernarían el resto de las reacciones propuestas (I.43-I.46).

Otros autores (Deboy y Hicks. (1988) y Zhang y cols. (1988)) han observado que las temperaturas del A.O.M. son lo bastante altas como para que CO , CO_2 , H_2 y H_2O estén en las proporciones que marca el equilibrio:



Con lo que en numerosos sistemas sería necesario tener en cuenta la reacción anterior para explicar la distribución de productos.

Por último, Labinger y Ott (1987) y Sofranko y cols. (1987) incluyen en sus mecanismos de reacción hidrocarburos de más de dos átomos de carbono, el C_3H_6 ó el C_3H_7 que podrían formarse por reacción de un radical metilo con el C_2H_4 , y el C_4H_8 que se formaría por el acoplamiento de dos moléculas de C_2H_4 ó por reacción del C_3H_6 con un radical metilo.

I.3.5. Influencia de las condiciones del proceso.

En este apartado se van a discutir algunas pautas sobre la influencia en el proceso de A.O.M. de la temperatura, las presiones parciales de los reactantes, el tipo de oxidante utilizado, la presencia de ciertos diluyentes y aditivos, la presión total a la que opera el sistema y los materiales que constituyen la pared del reactor. Todas estas variables, sobre todo en sus valores extremos, tienen gran influencia sobre los resultados del proceso.

Uno de los resultados más reproducidos en el proceso de A.O.M. es que la selectividad a hidrocarburos, para gran número de catalizadores, aumenta con la temperatura (Amenomiya y cols. (1990) y Hutchings y Scurrrell (1992)). Esto es así porque la energía aparente de activación para la formación de C_2 es mayor que para la formación de CO_x , como puede verse en la tabla I.7.

Al disminuir las presiones parciales de los reactantes, en general utilizando un diluyente, la selectividad a hidrocarburos mejora. De hecho, uno de los mejores resultados en A.O.M., 30.6 % de rendimiento a hidrocarburos, fue obtenido por Otsuka (1987) utilizando una dilución con inerte del 90 %, aunque la producción de hidrocarburos en términos absolutos (moles por unidad de tiempo y por gramo de catalizador) fuera menor. De igual modo la selectividad a hidrocarburos mejora al aumentar la relación

CH_4/O_2 en la corriente de alimentación al reactor. Como puede verse en la tabla I.7 los órdenes de reacción con respecto al oxígeno son menores para la formación de C_2 que para la de CO_x , de este modo, cuando aumenta la concentración de O_2 en el reactor también lo hace en mayor medida la velocidad de las reacciones de combustión. En cuanto a la presión total a la que trabaja el sistema parece ser que un aumento importante hace disminuir la selectividad a hidrocarburos, con probabilidad debido al aumento de las reacciones en fase gas. No obstante, hasta presiones de 5 bar el efecto del aumento de la presión puede resultar positivo (Parkyns y cols. (1993)).

Tabla I.7. Órdenes de reacción y energías de activación aparentes de acuerdo con la ecuación de velocidad $k \cdot P_{\text{CH}_4}^m \cdot P_{\text{O}_2}^n$.

Catalizador	$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2$		$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_x$		Referencia
	E_a (kJ/mol)	n	E_a (kJ/mol)	n	
PbO/Al ₂ O ₃	99	1.1	51	1.5	Hinsen y cols., 1984
PbO/MgO	210	0	108	0.7	Asami y cols., 1987
Li/MgO	169	-0.2-0.1	90-118	0.8	Mirodatos y Martin, 1988
Li/BeO	246	0.3-0.5	103	1.0	Doi y cols., 1988
K/Sb ₂ O ₄	259	0.2	96	0.8	Lo y cols., 1988
Na/NiTiO ₂	248	0.4	167	1.04	Miró y cols., 1990b
La ₂ O ₃ /CaO	109	0.5	82.4	1.5	Baerns, 1993

Como agentes oxidantes, aparte del O_2 , se han utilizado el N_2O y el O_3 ; Hutchings y Scurrel dicen que el N_2O resulta menos efectivo que el O_2 y que, a temperaturas bajas (por debajo de 500 °C), el O_3 es mejor oxidante que el O_2 debido a su habilidad para formar oxígeno atómico. También se han utilizado el NO , el NO_2 y el H_2O_2 . Además, algunos autores atribuyen cierta relevancia como oxidantes al CO_2 (Al-Zahrani y cols. (1994)) y al H_2O (Lugo y cols. (1993)).

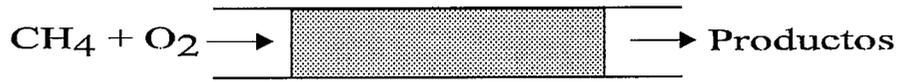
El efecto positivo de un diluyente inerte, He o N_2 , ya se ha explicado al hablar de las presiones parciales de CH_4 y O_2 . Aunque el efecto del CO_2 en las reacciones en fase gas casi no se ha investigado, sí se conoce su influencia en el mecanismo de reacción de muchos catalizadores de A.O.M.; Korf y cols. (1987), Al-Zahrani y cols. (1994) y Galuszka (1994) lo han estudiado en el catalizador Li/MgO. Parece ser que el CO_2 envenena tanto la formación de C_2 como la de CO_x , es decir, disminuye la actividad del catalizador, aunque la selectividad a C_2 no se vea afectada; también actúa sobre la

estabilidad de este catalizador al retener sus centros activos en forma de Li_2CO_3 . El H_2O , según Wiele y cols. (1992), a presiones parciales elevadas incrementa las conversiones de CH_4 y O_2 y reacciona con los radicales metilo ($\text{CH}_3\cdot$) para dar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) mucho más reactivos, pero la disminución de la concentración de $\text{CH}_3\cdot$ haría decrecer la selectividad. En el caso de catalizadores (Li/MgO) compuestos por alguna sustancia que pueda formar algún volátil (LiOH) a la temperatura de reacción, el H_2O acelera su desactivación. Wiele y cols. (1992) también probaron a coalimentar H_2 junto con el CH_4 y el O_2 , observando un efecto similar al del H_2O : el H_2 se quema para dar H_2O lo que se traduce en un aumento en la conversión de O_2 y en un decremento de la selectividad a C_2 . Chen y cols. (1994a) han observado que la alimentación de C_2H_6 en ausencia de catalizador aumenta la conversión de CH_4 , el C_2H_6 produce radicales ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) con más facilidad e inicia la activación del CH_4 ; sin embargo, en presencia del catalizador Sn/Li/MgO aumenta la conversión de O_2 y disminuye la de CH_4 . Estos resultados se explicaron a partir de una competencia de los dos hidrocarburos por los centros activos. Por esto último, los autores concluyen que en un posible proceso industrial sería mejor eliminar el C_2H_6 de la corriente de alimentación al reactor. También se ha analizado la influencia de los cloruros en el A.O.M., Warren (1992) estudió su adición en fase gaseosa, y Lunsford y cols. (1994) la influencia de los cloruros cuando forman parte del catalizador Li/MgO . Por último, Campbell y cols. (1992) analizaron la influencia del H_2S , presente en los yacimientos de gas natural.

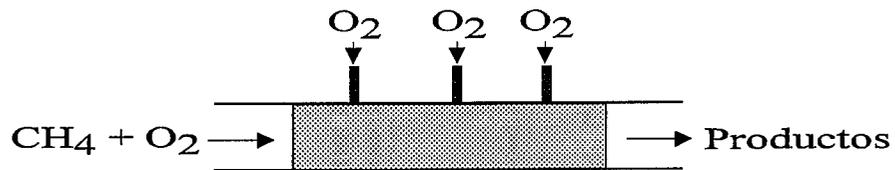
Otro aspecto importante en el A.O.M. es la naturaleza de las paredes del reactor. Ya Keller y Bhasin (1982) señalaron la conveniencia de utilizar paredes de cuarzo en vez de acero, puesto que este último cataliza la oxidación total del CH_4 . Slagtern y cols. (1992) han dedicado un trabajo completo al estudio de reactores fabricados de diferentes materiales para llevar a cabo el A.O.M. con el catalizador Li/MgO y encuentran que, de todos los materiales probados (cuarzo, alúmina, Al_2SiO_5 , $\text{ZrO}_2(\text{Ca})$ y acero recubierto de alúmina), sólo la alúmina pura resulta un buen material para un reactor de A.O.M. La alúmina no se corroe, es decir, no interacciona con el catalizador (con el Li) produciendo su desactivación. El acero recubierto con alúmina, si bien en principio era un candidato interesante para realizar un escalado del reactor, no fue estable durante la reacción, perdiéndose la integridad del recubrimiento.

1.3.6. Reactores para el A.O.M.

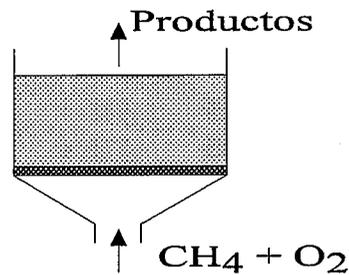
Hay dos desafíos fundamentales que debe superar un reactor de A.O.M.: (1) la mezcla de un hidrocarburo y de un poderoso agente oxidante en condiciones seguras, y (2) la evacuación y control de la energía que se genera en el proceso. La mayoría de los trabajos sobre A.O.M. publicados hasta el momento han tratado sobre el desarrollo de



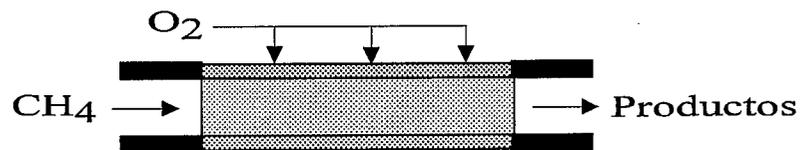
1. Reactor de lecho fijo.



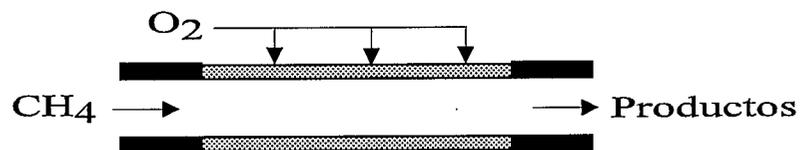
2. Reactor de lecho fijo con alimentación de oxígeno distribuida.



3. Reactor de lecho fluidizado.



4. Reactor de membrana cerámica inerte.



5. Reactor de membrana cerámica catalítica.

Figura I.4. Diferentes reactores para el proceso de A.O.M.

nuevos catalizadores, más activos y más selectivos, y sobre el estudio de los mecanismos por los que transcurre la reacción. Sin embargo, parece claro que ninguno de ellos proporciona rendimientos satisfactorios, y por tanto es necesario investigar también los aspectos ingenieriles del A.O.M., dirigidos a hacer del proceso una verdadera alternativa a la síntesis de hidrocarburos a partir del gas natural. Si se considera al A.O.M. como un sistema serie-paralelo de reacciones en el que se busca maximizar el rendimiento a los compuestos intermedios valiosos (C_2), evitando su oxidación total a los productos finales (CO_x), el modo específico en que se verifica el contacto con el agente oxidante que lleva a cabo ambas reacciones tendrá una gran importancia. Además, si se recuerda la tabla I.7, en la que se reúnen algunos datos cinéticos obtenidos para diferentes catalizadores, siempre el orden aparente de reacción con respecto al O_2 es mayor para producir CO_x que para producir C_2 . De esto se deriva, como ya se ha indicado, que bajas concentraciones de O_2 favorecerán el rendimiento hacia los productos intermedios y que, por tanto, será necesario investigar aquellos modos de contacto, es decir, aquellos reactores, que permitan una conversión de CH_4 elevada en una atmósfera de reacción con una baja concentración de O_2 .

El modo redox, ya descrito, es una forma de operar con bajas concentraciones de O_2 . Pero si se quiere utilizar un dispositivo capaz de trabajar en continuo evitando al mismo tiempo tener que aportar en todo momento un flujo de catalizador reoxidado, la alternativa consiste en alimentar el O_2 a la zona de reacción a medida que vaya consumiéndose. En la figura I.4. se representan cuatro dispositivos (2-5) en los que se logra que el CH_4 y el O_2 contacten en condiciones de baja concentración de oxidante. El dispositivo 1 corresponde al reactor convencional de lecho fijo, en el que el CH_4 y el O_2 se coalimentan a la entrada del reactor.

Con el dispositivo 2 de la figura I.4, que corresponde a un reactor de lecho fijo con varias alimentaciones laterales de O_2 , se puede poner en práctica el efecto de la alimentación distribuida de O_2 . Algunos autores han utilizado este tipo de dispositivos: Choudhary y cols. (1989b) con cuatro alimentaciones laterales lograron un aumento del rendimiento a hidrocarburos de 3 puntos (del 13.2 al 16.2), para el catalizador La/MgO; Smith y cols. (1991), con el catalizador Li/Pb/Ca, consiguieron también un aumento de la selectividad a C_2 alimentando una corriente auxiliar de O_2 en la mitad del lecho de catalizador; Schweer y cols. (1994) con el catalizador La_2O_3/CaO , si bien no consiguen mejorar los resultados del reactor convencional, mediante un sistema con dos reactores en serie logran alimentar mayor cantidad de O_2 (hasta un 30 %) y aumentar la conversión de CH_4 . Otros autores (Campbell y Ekstrom (1994)) no consiguen una mejora significativa con varias alimentaciones laterales de O_2 . Por último, Finol y cols. (1995) en un trabajo reciente han resuelto algunos problemas experimentales que impedían una

conclusión clara a partir de los resultados de otros autores, encontrando una clara ventaja de la alimentación distribuida, incluso con sólo dos alimentaciones laterales. Aunque los resultados de Finol y cols. (1995) se refieran sólo al Li/MgO, atendiendo a las diferencias de los órdenes de reacción que se dan en la tabla I.7 para varios catalizadores, parece claro que para todos los sistemas catalíticos puede haber una mejora utilizando un reactor con alimentaciones laterales de O₂. Ahora bien, la magnitud de dicha mejora dependería de la mayor o menor diferencia entre los órdenes de reacción con respecto a la presión parcial de O₂, para la reacción de acoplamiento y para la de combustión. Es por esto que si la mejora predicha es escasa puede verse enmascarada por otros aspectos del sistema experimental utilizado. Santamaría y cols. (1992) y Reyes y cols. (1993a, b) han modelado con éxito reactores con alimentaciones laterales, demostrando la utilidad de la alimentación distribuida en los casos en los que existía un efecto cinético favorable.

En cuanto al reactor de lecho fluidizado (dispositivo 3 de la figura I.4), las burbujas que en él se producen pueden actuar como reservorio de O₂, el cual difundiría a la fase de emulsión donde la mayor parte de la reacción química tendría lugar con bajas concentraciones de O₂. Andorf y Baerns (1990) y Andorf y cols. (1991), utilizando catalizadores de Na/CaO y de Pb/Al₂O₃, llegaron a la conclusión de que un reactor de lecho fluidizado es más favorable con respecto a la operación y a la selectividad a C₂₊ que un reactor convencional. También Edwards y cols. (1990a, b) han obtenido buenos resultados en un reactor de lecho fluidizado, de modo que para el catalizador Li/MgO y para otros catalizadores pertenecientes a CSIRO/BHP consiguieron operar en condiciones comparables a las de un reactor que pudiese ser utilizado en una planta a gran escala. Santos y cols. (1995) han demostrado que el reactor de lecho fluidizado puede proporcionar altos rendimientos, en especial cuando se opera en condiciones próximas a las de mínima fluidización.

Los esquemas 4 y 5 de la figura I.4 corresponden a dos reactores de membrana cerámica porosa, para estos el número de alimentaciones distribuidas es muy grande, tendiendo a infinito (alimentación continua). En el primer caso (dispositivo 1) en el interior del tubo cerámico se sitúa un lecho de catalizador, mientras que en el segundo (dispositivo 2) el catalizador está depositado sobre la propia membrana cerámica. Estos dos esquemas no coinciden del todo con los trabajos que se pueden encontrar publicados sobre reactores de membrana utilizados para el A.O.M. Por ejemplo, Omata y cols. (1989) consiguen selectividades a hidrocarburos del 97 %, pero con conversiones de CH₄ muy bajas, menores del 0.1 %, utilizando un reactor de membrana que permite que el CH₄ y el O₂ reaccionen en la superficie exterior de un tubo de alúmina impregnado con MgO y recubierto con PbO (figura I.5), evitándose la reacción con el O₂ en fase

gas. El sistema de Omata y cols. (1989) correspondería al esquema 5 de la figura I.4. Un sistema que también ha sido utilizado es el de reactor de membrana electrocatalítica. En este sentido, Eng y Stoukides (1991a) utilizaron un tubo de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 . En este caso, el interior del tubo, recubierto con Ag-Fe, hace de cátodo y el exterior, recubierto con un compuesto de Au, de ánodo, la corriente eléctrica bombea al O_2 del interior al exterior del tubo donde reacciona con el CH_4 ; con este sistema los autores alcanzaron rendimientos a hidrocarburos del 15 %.

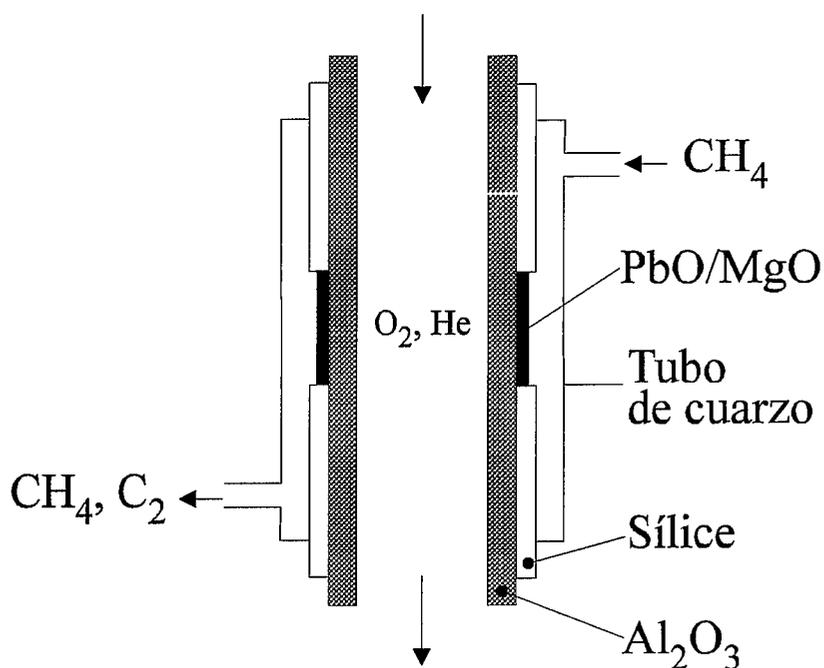


Figura I.5. Concepto de reactor de membrana según Omata y cols. (1989).

A la hora de seleccionar un reactor para el A.O.M., como ya se ha dicho al principio de este apartado, es preciso tener en cuenta la gran exotermicidad del proceso. Santamaría y cols. (1992) estimaron que la energía liberada en el A.O.M. equivale a un incremento de la temperatura del gas de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por cada 1 % de conversión de CH_4 , lo que supone un grave inconveniente para que los reactores convencionales de lecho fijo puedan operar en una planta a gran escala. El calor generado produciría puntos calientes en el reactor que harían inestable, e incluso inviable, la operación. Dautzenberg y cols. (1992) llegaron a la conclusión de que sólo un reactor de lecho fluidizado (capaz de evacuar hasta 1200 kJ/mol de producto) era deseable para el proceso de A.O.M. Incluso un A.O.M. ideal, con un 100 % de selectividad a C_2H_4 , necesitaría de un sistema capaz de evacuar 277 kJ/mol de C_2H_4 . Un reactor multitubular refrigerado podría evacuar hasta

200-250 kJ/mol, pero estaría en el límite de estabilidad, de modo que una caída de la selectividad al 84 % requeriría evacuar 514 kJ/mol. Otras características favorables de los reactores de lecho fluidizado son evitar la formación de mezclas explosivas (aunque éstas podrían formarse en el "freeboard") y también la fácil incorporación y eliminación del catalizador durante la operación (importante si la vida del catalizador es corta). El problema de los reactores de lecho fluidizado es que, en muchos casos, dan bajas selectividades a hidrocarburos, a veces incluso menores que las obtenidas en los reactores convencionales, debido a la retromezcla de los productos de reacción.

Una reacción intensa entre el CH_4 y el O_2 , como la que sucede en un reactor convencional a la entrada del reactor, con el consiguiente aumento de la temperatura, puede evitarse con un reactor de membrana cerámica porosa. En este reactor el CH_4 y el O_2 reaccionan de manera controlada a lo largo de todo el lecho de catalizador que se provee de O_2 a través de los poros de la membrana cerámica. De este modo se puede lograr que en ningún punto del reactor la concentración de O_2 sea tan alta que produzca inestabilidades, puntos calientes y explosiones. Para apoyar este argumento se puede citar el trabajo de Veldsink y cols. (1992) que utilizaron un reactor de membrana con el que se controlaba bien la oxidación de CO a CO_2 (reacción también muy exotérmica), evitando la formación de mezclas explosivas. Además, un reactor de membrana porosa puede beneficiarse, por las mismas razones, del aumento en la selectividad ya discutido diversos sistemas de alimentación distribuida.

1.3.7. Procesos propuestos para realizar en una planta industrial la síntesis de hidrocarburos por A.O.M.

En el proceso de A.O.M. existe una barrera que todavía no se ha superado a pesar del número de sistemas catalíticos explorados: la obtención de rendimientos a hidrocarburos por paso lo suficientemente elevados, como para que el proceso pueda ser viable en términos económicos. Kuo y cols (1989) han fijado este nivel en una conversión de CH_4 del 35 % acompañada de una selectividad a hidrocarburos del 88 % y con alta relación $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$. Por otra parte, el hecho de que diferentes catalizadores puedan dar valores similares de selectividad a C_{2+} , para un valor dado de conversión de CH_4 (ver, por ejemplo, la recopilación de resultados que hicieron Lane y Wolf (1988)), parece indicar que no pueden obtenerse selectividades elevadas a C_{2+} con valores altos de conversión de CH_4 , lo que ha sido objeto de especulación por diversos autores.

Se han sugerido varias razones para la existencia de un límite superior de rendimiento: (1) que los catalizadores tengan un límite inherente al rendimiento a hidrocarburos, establecido por Labinger (1988), teniendo en cuenta consideraciones

mecánicas, en un 30 % a 1 atm de presión; (2) que rebasadas ciertas condiciones de reacción predomine la oxidación homogénea de los radicales metilo con selectividad menor (Iwamatsu y cols. (1988)); y (3) que se establezca un balance entre la velocidad de formación de C_{2+} y la velocidad de oxidación de estos (Ekstrom y cols. (1989)). En suma, los procesos propuestos para realizar en una planta industrial la síntesis de hidrocarburos por A.O.M tropiezan, en primer lugar, con una producción de hidrocarburos por paso limitada. Aun así se pueden encontrar diferentes procesos propuestos sobre todo por compañías industriales, aunque en ningún caso han superado la etapa de planta piloto. A continuación se va a hacer una breve exposición de los cuatro principales.

I.3.7.1. El proceso de ARCO (figura I.6).

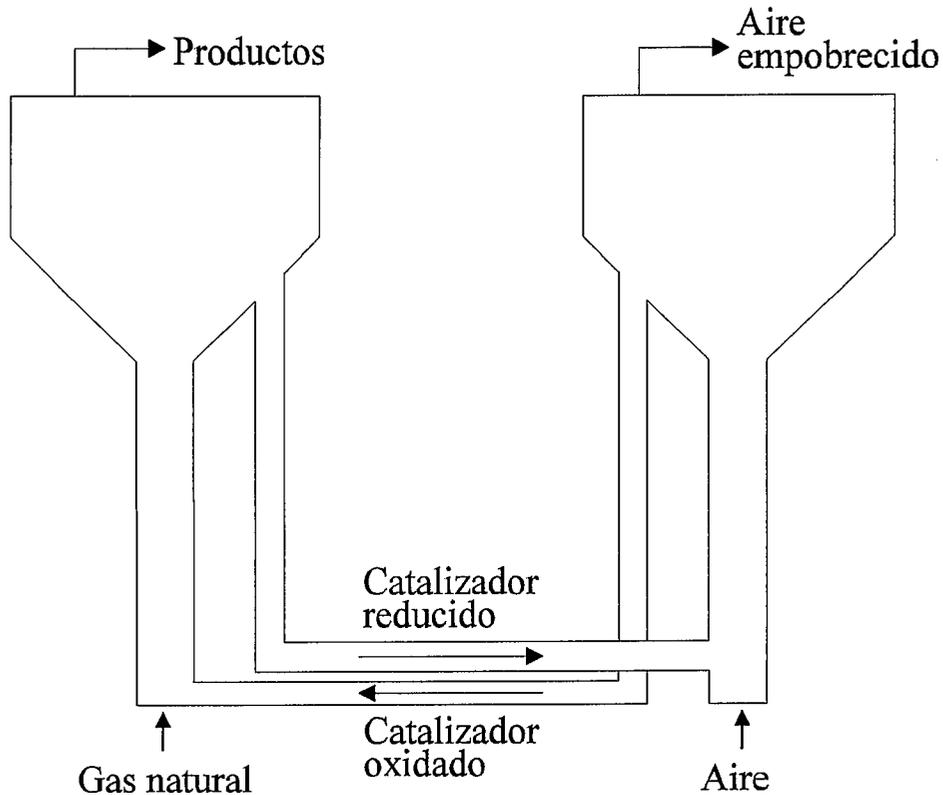


Figura I.6. Esquema del reactor en el que se funda el proceso de ARCO.

Este es el primero que se propuso (Jones y cols. (1987)). Como catalizador utiliza un óxido reducible que circula entre dos reactores de lecho fluidizado. En uno de los dos reactores se lleva a cabo la reacción de acoplamiento, alimentando sólo gas

natural, mientras que en el otro reactor se regenera el catalizador (se reoxida) con aire. El sistema trabaja en el modo cíclico o redox ya descrito, con lo que se reduce la exposición de los hidrocarburos al O_2 gaseoso y, así, se minimizan las reacciones de combustión.

La desventaja de este proceso está en que, como el catalizador provee todo el O_2 necesario para la reacción, se requiere mover grandes cantidades de sólido catalítico, lo que limita la elección del catalizador y crea problemas de tipo mecánico. Cada ciclo de oxidación-reducción dura 2 minutos o menos. El catalizador usado contiene alcalinos, Mn, B y Mg y es estable a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30000 ciclos, incluso en presencia de H_2S .

ARCO también propuso oligomerizar las olefinas producto del A.O.M. sobre catalizadores de zeolitas para dar gasolina. Suponiendo un 75 % de selectividad a C_{2+} se ha calculado que una planta de 12000 barriles/día podría producir gasolina más barata utilizando el modo cíclico que coalimentando. De cualquier modo, el proceso pudo haber sido rentable si se hubiesen mantenido los precios del crudo de principios de la década de los 80 (Parkyns y cols. (1993)).

I.3.7.2. El proceso de Union Carbide.

Este proceso (Matherne y Culp (1992)) utiliza un reactor de lecho fijo alimentado por gas natural y O_2 ó aire, el producto principal es el C_2H_4 . El proceso está basado en los resultados obtenidos para el catalizador $BaCO_3/Al_2O_3$. A la alimentación del reactor se añade CH_3CH_2Cl para aumentar la selectividad a C_2H_4 . Las condiciones más favorables para la operación, pensando en la economía del proceso, son: $725\text{ }^\circ\text{C}$ y $CH_4/O_2 = 7$, para dar una conversión de CH_4 del 18 % con una selectividad a C_{2+} del 77 %.

En el mismo trabajo de Matherne y Culp (1992) se concluye que es mejor trabajar con exceso de CH_4 ($CH_4/O_2 = 7$ en la alimentación) que diluir con inerte (utilizando aire) o con vapor. Esto implica conversiones de CH_4 bajas y una contribución importante a los costes debido al reciclo del CH_4 no convertido. Sin embargo, sería más desfavorable disminuir el reciclo a base de aumentar la conversión de CH_4 , ya que la disminución de la selectividad a hidrocarburos emparejada aumentaría la partida correspondiente a la materia prima. Estos autores encuentran también que sería más favorable montar una planta de producción de O_2 que costear los gastos de separación del N_2 sobrante, si el aire se utilizase como agente oxidante.

I.3.7.3. El proceso OXCO de CSIRO/BHP (figura I.7).

Este proceso (Edwards y cols. (1991, 1992a y 1992b)) se sirve de un reactor de lecho fluidizado que utiliza su parte final (la zona libre de O₂ tras su agotamiento en la reacción) para pirolizar el C₂H₆ a C₂H₄ y H₂, aprovechando el calor generado en el A.O.M. Fue diseñado para convertir gas natural australiano con contenidos de C₂₊ de alrededor del 35 %. El proceso es más eficaz cuando los C₂₊ que lleva el gas natural son separados e inyectados en la zona de la que se acaba de hablar, lo que da un 28 % de conversión de CH₄ con un 70 % de selectividad a C₂₊; cuando no hay tal separación y todo se coalimenta el proceso es menos eficaz, dando una conversión del 20.9 % con una selectividad del 59.7 %.

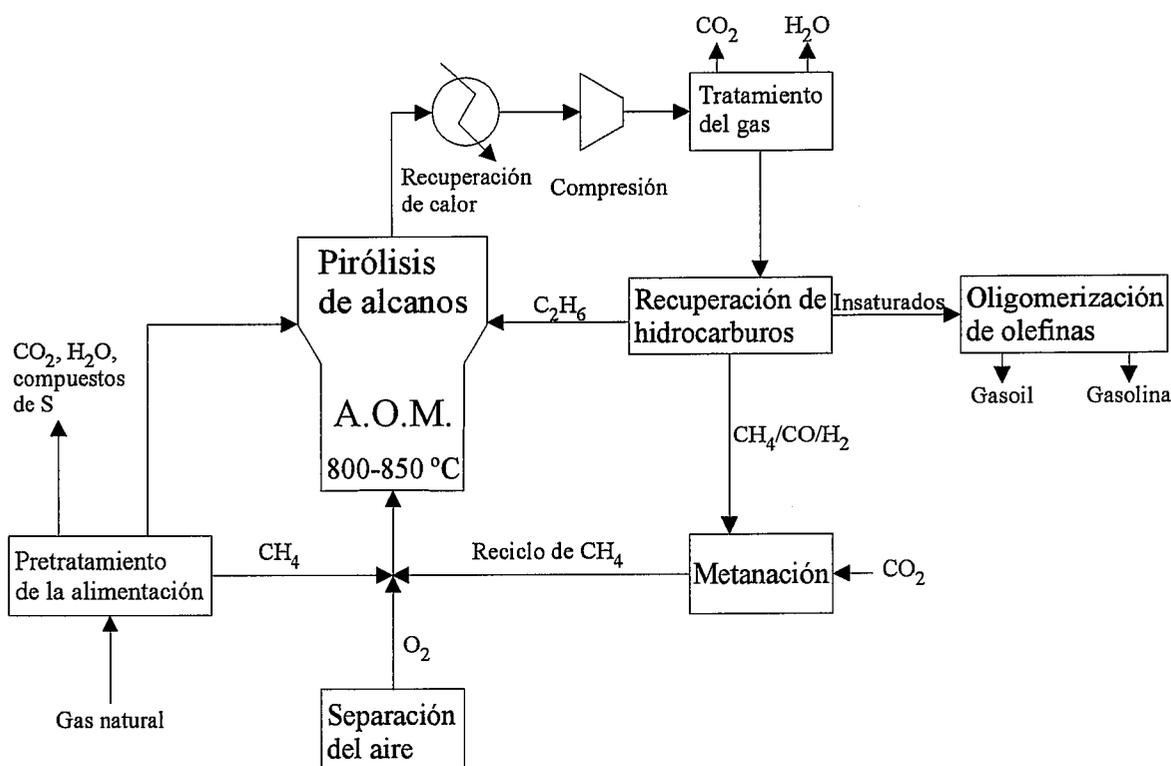


Figura I.7. Diagrama de bloques del proceso OXCO de CSIRO/BHP. Adaptado de Edwards y cols. (1991).

La mayor parte del trabajo desarrollado por CSIRO/BHP ha sido para el catalizador Li/MgO. El proceso opera a 800-850 °C, temperatura a la que la selectividad a hidrocarburos es máxima para una conversión de CH₄ del 20-30 %. El CH₄ que no reacciona es reciclado y el calor suministrado por la recirculación del catalizador (se trata

de un reactor de lecho fluidizado) a la zona de pirólisis proporciona una conversión por paso de alcanos a alquenos del 80 %, con una selectividad a alquenos de más del 95 %. El C_2H_6 que sale del reactor es separado y reciclado a la zona de pirólisis, que también se utiliza para agotar por completo el O_2 alimentado y, de este modo, evitar una etapa más de separación. El proceso también contempla la oligomerización de las olefinas para dar gasolinas.

El diagrama de bloques del proceso (figura I.7) incorpora además una etapa de metanación muy útil, la cual permite convertir parte de la mezcla $H_2/CO/CO_2$ en CH_4 que es reciclado al reactor. Sumando todas las etapas se predice una conversión total a hidrocarburos y a CO_x del 29.5 % con una selectividad a insaturados del 86 %, y una conversión de CO_x a CH_4 del 25.5 % en la etapa de metanación. De no producirse la etapa de metanación la selectividad global del proceso caería del 86 al 80 %. Los autores (Edwards y cols. (1992b)) al finalizar su exposición sugieren dos líneas de desarrollo: (1) búsqueda de nuevos catalizadores más activos y selectivos, y (2) investigar la posibilidad de trabajar a la presión lo más alta posible, para minimizar los gastos de compresión del gas antes de la etapa de recuperación criogénica de los productos.

I.3.7.4. El proceso de IFP.

Este proceso (Raimbault y Cameron (1991)) fue pensado para convertir gas natural noruego con un 9 % en volumen de C_{2+} , si bien en él se prevé alimentar a la entrada del reactor sólo CH_4 y, por tanto, separar los C_{2+} de la alimentación. Esta separación es necesaria para evitar que tales hidrocarburos consuman con preferencia el O_2 , de modo que disminuyan la conversión de CH_4 y la selectividad a hidrocarburos.

El proceso está basado en un reactor de lecho fijo y, como el proceso de CSIRO, utiliza parte del calor generado en la reacción para llevar a cabo la pirólisis de los C_{2+} separados de la alimentación y de los alcanos reciclados. También prevé el paso de metanación para aumentar su eficacia. Las limitaciones de este proceso están en la baja conversión de CH_4 que puede alcanzar: para operar con un reactor de lecho fijo, sin que se produzcan situaciones incontroladas, según los autores no se puede inyectar más de un 11 % en volumen de O_2 en la corriente de alimentación. Además, en un reactor de lecho fijo no es posible utilizar la recirculación del catalizador como vehículo de transferencia de calor ("internal heat carrier"), por lo que la conversión de la etapa de pirólisis puede ser menor.

I.3.7.5. Otros procesos.

En este apartado se van a comentar dos trabajos sobre A.O.M. aparecidos en los últimos tiempos. En ellos se describen rendimientos a hidrocarburos muy elevados, con una mejora basada en incorporar una etapa de separación a un reactor que trabaja con bajas conversiones de CH_4 y altas selectividades a hidrocarburos, utilizando catalizadores convencionales descritos con anterioridad.

El primer trabajo en cuestión corresponde a Tonkovich y cols. (1993). En éste se describe una conversión de CH_4 del 65 % con una selectividad a C_2 del 80 % (lo que da un 52 % de rendimiento a C_2), utilizando el catalizador Sm_2O_3 . Para alcanzar este rendimiento se sirven de un reactor cromatográfico en el que el CH_4 , el O_2 y los C_2 se separan con rapidez. El dispositivo consta de dos columnas conectadas en serie, la primera de ellas está llena de catalizador a una temperatura de 800 °C, mientras que en la otra, a 100 °C, se ha empaquetado un adsorbente. Se alimenta al sistema una mezcla de CH_4 y O_2 con una relación $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 50$ (en estas condiciones, en un sistema convencional el rendimiento sería de menos del 3 %). Producida la reacción, los gases pasan de la primera columna a la segunda, en la que se produce la separación cromatográfica. Las diferencias en el proceso de adsorción para cada uno de los gases hacen que el CH_4 no convertido abandone el sistema antes que los CO_x y los C_2 , y pueda ser reciclado. El ciclo puede repetirse el número de veces preciso para alcanzar un resultado como el que los autores obtienen. Los principales inconvenientes para realizar este proceso a escala industrial radican en las dificultades para operar en régimen estacionario, en la elevada cantidad de adsorbente necesario y en la dilución de los productos por el agente eluyente utilizado.

El segundo trabajo corresponde a Jiang y cols. (1994). En éste la selectividad que se describe a C_2H_4 es mayor del 88 % para una conversión de CH_4 del 97 % (lo que supone un rendimiento a hidrocarburos de más del 85 %). En este caso se utiliza un reactor electrocatalítico con reciclo, combinado con un tamiz molecular que retiene todo el C_2H_4 y parte del C_2H_6 producidos durante la reacción. El reactor electrocatalítico, conformado por un catalizador que contiene Ag, convierte todo el O_2 que se alimenta y da bajas conversiones de CH_4 con altas selectividades a C_2 . Los gases de salida del reactor se hacen pasar por dos lechos rellenos de zeolitas, conectados en paralelo y que están a temperatura ambiente. Los hidrocarburos C_2 y el CO_2 quedan retenidos y es preciso calentar las zeolitas a 400 °C para que se liberen los productos. El CH_4 no retenido se recicla. Los inconvenientes de este proceso son similares a los expuestos en el caso anterior. Un problema nuevo es la necesidad de utilizar ciclos térmicos con el adsorbente.

I.4. Reactores de membrana inorgánica.

Uno de los reactores que se consideró en el apartado I.3.6. para llevar a cabo la síntesis de hidrocarburos por A.O.M. fue el reactor de membrana cerámica. En este apartado se va a ahondar sobre el concepto de reactor de membrana cerámica y, en general, de membrana inorgánica.

Westerterp (1992) sitúa a los reactores de membrana dentro de una categoría que él denomina reactores multifuncionales. Es decir, el reactor, además de ser el lugar donde se realiza la reacción, puede cumplir otro tipo de funciones como transmisión de calor, masa o cantidad de movimiento. Por otra parte, Veldsink y cols. (1992) y Slood y cols. (1992) consideran a los reactores de membrana inorgánica apropiados para reacciones gas-sólido catalíticas muy rápidas y altamente exotérmicas, en estos casos la operación deviene complicada porque puede haber inestabilidades térmicas e incluso explosiones (por ejemplo, en los casos en que se pretende oxidar un hidrocarburo). Estos autores sugieren el uso de los reactores de membrana para los procesos en que hay restricciones estequiométricas de uno de los reactantes (por ejemplo: la reducción catalítica de NO_x con NH_3). Según Slood y cols. (1992) la membrana (en su caso cerámica) tiene dos cometidos: mantener separados los reactantes para juntarlos de un modo controlado, y (2) soportar el catalizador o ser la parte activa del reactor.

Retomando la última frase del párrafo anterior se puede decir que, en general, en un reactor de membrana cerámica la membrana es una parte más del reactor que en algunos casos puede ser por sí misma catalítica, y que en otros casos puede limitarse a separar o poner en contacto los reactantes en un lecho de catalizador. Tal lecho de catalizador suele situarse sólo en uno de los lados de la membrana, con frecuencia en el lado interno cuando se utilizan membranas tubulares.

1.4.1. Membranas inorgánicas.

Se acostumbra a definir una membrana como (Hsieh y cols. (1991)) una barrera capaz de distribuir los componentes de una corriente gracias a una cierta fuerza impulsora (un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico).

En cuanto a la naturaleza de la membrana, en las aplicaciones habituales de reacción ésta ha de ser inorgánica. Sólo unos pocos polímeros orgánicos pueden constituir una membrana y aguantar temperaturas de unos cientos de grados centígrados, por encima se degradan (Ilias y Govind (1992)). Por otro lado, las membranas cerámicas

y metálicas son conocidas por su estabilidad térmica, por lo que son ideales para ser utilizadas en reacciones de catálisis heterogénea que a menudo requieren temperaturas altas (400-900 °C).

Además de estabilidad térmica cabría desear que las membranas tuviesen: resistencia química; propiedades térmicas adecuadas, como conductividad; y propiedades específicas como permeoselectividad. Cabe señalar que la permeoselectividad de las membranas inorgánicas suele ser más limitada que la que tienen las membranas orgánicas, con algunas excepciones notables que se mencionan más adelante.

La clasificación de las membranas inorgánicas está bastante consensuada, si bien hay algunas diferencias de matiz. Hsieh (1991) las clasificó en dos grupos: (1) membranas densas, y (2) membranas porosas. Saracco y Specchia (1994) clasificaron a las membranas en tres grupos: (1) membranas metálicas, (2) membranas sólido-electrolíticas, y (3) membranas porosas. Por último, Zaman y Chakma (1994) las clasificaron en cuatro grupos: (1) membranas basadas en Pd, (2) membranas de vidrio poroso y cerámicas, (3) membranas sólidas, y (4) membranas soportadas. En el resto del capítulo se va a seguir la clasificación de Saracco y Specchia.

I.4.1.1. Membranas metálicas.

La mayor parte de las membranas metálicas está basada en Pd o en aleaciones de Pd y, con menor frecuencia, en aleaciones de Ag. El transporte a través de estas membranas tiene lugar mediante el siguiente mecanismo: las moléculas se quimisorben a la vez que se disocian en uno de los lados de la membrana, entonces, los átomos se disuelven reversiblemente en el cuerpo de la membrana y difunden hacia el lado opuesto, donde se recombinan y desorben como moléculas. Cada uno de estos pasos consecutivos puede ser limitante según la temperatura, presión y composición de la mezcla.

Las moléculas que se quimisorben en este tipo de membranas suelen ser H₂ u O₂, otras moléculas lo hacen pero su solubilidad es muy inferior. Un parámetro crítico de estas membranas es que el flujo de permeación es más bien bajo. Una forma de aumentar este flujo es reduciendo el espesor de las membranas, lo que también trae consigo una deseada reducción de los costes, pero a menudo disminuye la resistencia mecánica de las membranas hasta el punto de recortar su vida útil. Existe un difícil compromiso entre la reducción del espesor de la membrana y su resistencia mecánica en condiciones industriales. Una solución puede venir de la mano de las membranas soportadas. Tales membranas consistirían en una fina capa de Pd, Ag o aleaciones depositada sobre un soporte poroso de alúmina. En este caso el soporte proporcionaría la necesaria

resistencia mecánica y la capa de Pd, tan delgada como fuera posible, la permeoselectividad del conjunto. La deposición del metal en un soporte poroso puede lograrse por varios métodos como el bombardeo iónico de blancos metálicos ("ion sputtering") (Gobina y Hughes (1994)), la deposición en fase vapor ("chemical vapor deposition") (Yan y cols. (1994)), o el recubrimiento metálico por reacción química en superficies activadas ("electroless plating") (Govind y Atnoor (1991) y Yeung y Varma (1994)).

I.4.1.2. Membranas sólido-electrolíticas.

Al hablar de los diferentes tipos de reactores utilizados en el A.O.M. ya se comentaron algunos en los que se utilizaba como membrana un electrolito sólido. Electrolitos sólidos típicos son: ZrO_2 , ThO_2 y CeO_2 estabilizados; disoluciones sólidas alcalinas de Bi_2O_3 ; $SrCeO_3$; etc. Todos estos materiales pueden transferir con gran selectividad oxígeno e hidrógeno. Sin embargo, existen nuevos sólidos capaces de transferir otras especies como F, C, N, S, etc. (Catalytica Study Division (1988)). Por ejemplo, $\beta-Al_2O_3$ puede transferir iones Na^+ .

El mecanismo de transporte a través de estas membranas consiste en una quimisorción disociativa, tras la cual los átomos son ionizados para ser transportados de esta forma a través de la red cristalina del sólido en cuestión. Después pierden su carga, se recombinan y se desorben como moléculas al otro lado de la membrana. La fuerza que hace posible este transporte puede ser una diferencia de presión parcial entre uno y otro lado o un gradiente de potencial eléctrico, impuesto por dos electrodos situados uno a cada lado de la membrana (bombeo electroquímico). En otros casos una reacción química acelera la transferencia de las especies que permean.

Este tipo de membranas permite una permeación muy selectiva, pero, como en el caso de las membranas metálicas, exhibe flujos bajos de permeación. La permeabilidad de estas membranas mejora a temperaturas altas ($>600\text{ }^\circ\text{C}$), con el aumento del coeficiente de difusión correspondiente, a las que pueden acceder por su estabilidad térmica. En la actualidad se investiga el desarrollo de nuevos materiales que tengan mayores posibilidades de permeación, como, por ejemplo, membranas hechas de perovskitas (óxidos mixtos de Mn, Zr y La) (Gur y cols. (1992)).

Algunas reacciones, tal como el A.O.M., son catalizadas por óxidos metálicos que no son conductores eléctricos. Si se quieren combinar en una sola etapa propiedades catalíticas y eléctricas ha de adoptarse uno de los siguientes procedimientos (Gellings y cols. (1988)): (1) fabricar electrodos que contengan a la vez material cerámico y material

metálico, y (2) sintetizar electrodos cerámicos capaces de transferir cargas positivas y cargas negativas.

I.4.1.3. Membranas porosas.

Las membranas porosas son menos selectivas que las metálicas. El transporte a través de estas membranas puede tener lugar mediante seis mecanismos distintos, algunos de los cuales pueden obrar a la vez: (1) flujo viscoso, (2) flujo Knudsen, (3) difusión superficial, (4) difusión en multicapa, (5) condensación capilar, y (6) transporte a través de un tamiz molecular.

El flujo viscoso, llamado también flujo Poiseuille, se desarrolla cuando el diámetro medio de poro es mayor que el recorrido medio de las moléculas, de modo que sean más probable los choques entre moléculas que los choques de éstas con la pared de los poros.

Conforme decrece el diámetro del poro, o aumenta el recorrido medio de las moléculas, las moléculas tienden a colisionar más con la pared de los poros que entre sí. Este es el caso del flujo Knudsen que, al contrario que el flujo viscoso, no depende de la presión absoluta. El máximo factor de separación que, en estas condiciones, se puede producir en una mezcla binaria es igual a la raíz cuadrada del cociente entre los dos diferentes pesos moleculares. Por tanto, sólo se pueden esperar separaciones de alta selectividad cuando se trata del H_2 y de alguna molécula orgánica pesada, lo que ha llevado al uso de este tipo de membranas en numerosas reacciones de deshidrogenación.

El flujo superficial acontece cuando una de las moléculas que permea puede quimisorberse o fisorberse sobre la pared de los poros de la membrana. Este mecanismo permite el transporte selectivo de la molécula que se adsorbe, cosa que en ocasiones sucede con una simultánea reducción de las dimensiones efectivas del poro, obstruyendo la transferencia de las otras especies moleculares. Este tipo de flujo, aunque presenta posibilidades muy interesantes, desaparece al aumentar la temperatura.

Cuando las interacciones entre las moléculas y la pared de los poros son fuertes tiene lugar la difusión en multicapa. La condensación capilar se produce si uno de los componentes puede condensar en el interior de los poros debido a interacciones capilares, que son fuertes a temperaturas bajas y con tamaños de poro reducidos. Este último mecanismo es muy selectivo y favorece la transferencia de moléculas más bien grandes.

Por último, y en lo que se refiere al transporte a través de tamices moleculares, sus poros son más pequeños que el propio diámetro de alguna de las moléculas que forman el fluido, de modo que sólo pasen a su través las más pequeñas. La selectividad con la que se puede producir la separación puede ser muy alta, en un intervalo de temperatura sólo limitado por la estabilidad del material.

En general, la mayor parte de los experimentos con reactores de membrana inorgánica se realizan en condiciones en las que predominan los regímenes menos selectivos, como son el flujo viscoso, el flujo Knudsen y el flujo superficial.

Según Saracco y Specchia (1994), el mejor conocimiento y control que se ha logrado en los últimos tiempos de las técnicas sol-gel ha conducido al interés del que en la actualidad gozan las membranas cerámicas porosas. No obstante, estas técnicas pueden ocasionar grietas e inhomogeneidades durante sus etapas finales de secado y calcinación. Aun con todo, por medio de estas técnicas se producen a escala industrial, por ejemplo, las membranas cerámicas Membralox (de la compañía francesa SCT) con un tamaño controlado de poro de 4-5 nm. En este caso se utiliza una deposición sol-gel de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre un soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y el transporte selectivo, si es que se produce, está regulado por la capa más fina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.4.2. Aplicaciones de los reactores de membrana inorgánica.

En general, las ventajas de los reactores de membrana residen en uno o varios de los siguientes puntos:

(1) A la vez que llevan a cabo una reacción pueden separar uno de los productos que se está formando. Esto puede permitir a que se alcancen en una reacción conversiones mayores de las predichas por el equilibrio.

(2) Pueden alimentar de una forma controlada uno de los reactantes, y así controlar mejor, por ejemplo, una reacción muy exotérmica y muy rápida, frente a los reactores convencionales de lecho fijo en los que los reactantes se coalimentan a la entrada del reactor. En numerosas ocasiones esto puede producir mejoras significativas de la selectividad.

(3) En estos reactores se pueden producir dos reacciones a la vez, una a cada lado de la membrana. Una de las reacciones puede ser exotérmica y la otra endotérmica, intercambiándose calor. O una de las reacciones puede utilizar como reactante el producto de la otra, desplazando su equilibrio. Un esquema de esto puede verse en la figura I.8, la reacción $A \rightleftharpoons B + H_2$ sería una

deshidrogenación endotérmica, mientras que la reacción $C + H_2 \rightleftharpoons D$ sería una hidrogenación exotérmica.

(4) Al ser las membranas inorgánicas estos reactores pueden operar a alta temperatura, como ya se ha dicho.

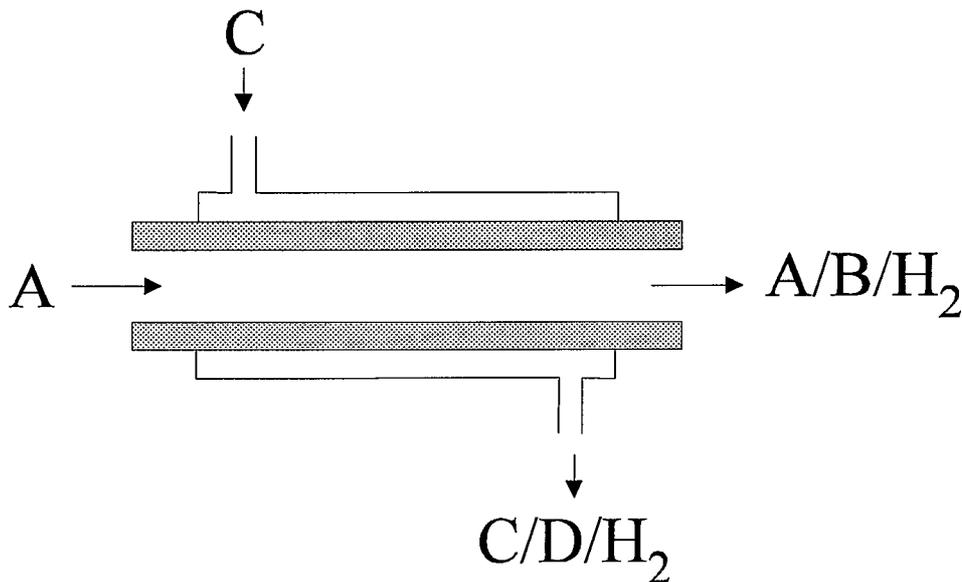


Figura I.8. Esquema de un reactor de membrana en el que se producen a la vez dos reacciones. $A \rightleftharpoons B + H_2$ y $C + H_2 \rightleftharpoons D$.

I.4.2.1. Reactores basados en membranas metálicas.

Debido al precio de los materiales con que están hechas estas membranas (Pd, Ag), estos reactores sólo pueden ser competitivos cuando involucran a productos de alto valor añadido, como productos farmacéuticos y de perfumería. En la tabla I.8 se muestran algunas de las reacciones que pueden realizarse sobre membranas metálicas de Pd y de Ag. Las dos primeras reacciones de dicha tabla corresponden a membranas utilizadas para desplazar el equilibrio por permeación de H₂, la tercera y la cuarta a membranas que contienen Pd, utilizadas para alimentar H₂, y la última a una oxidación selectiva (A.O.M.) en la cual la provisión de O₂ la realiza una membrana de Ag. En lo que toca a la extracción del H₂ de un medio de reacción, Adris y cols. (1991) han propuesto, para el reformado con vapor de CH₄, utilizar un lecho fluidizado equipado con membranas tubulares de Pd; estas membranas desplazarían el equilibrio de la reacción eliminando el H₂ de la mezcla reaccionante.

Las membranas de Pd se pueden alea con otros elementos como Ru o Rh, en este caso se alteran la actividad y la selectividad de las membranas, en especial en reacciones de hidrogenación, de una manera impredecible.

Tabla I.8. Reacciones con membranas metálicas.

Reacción	T (°C)	Membrana, geometría, catalizador	Referencia
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	350-500	Pd/Vycor, tubular, Ni	Uemiya y cols., 1991
Butano \Rightarrow butadieno	538	Pd	Gryaznoz y Smirnov, 1974
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	300	Pd/ Al_2O_3 , laminar	Drioli y cols., 1990
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	100-450	Pd-Ag, laminar	Al-Shammary y cols., 1990
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_2 + \dots$	470-640	Ag, laminar y tubular	Anshits y cols., 1990

Por otra parte, las membranas de Pd tienen el inconveniente de que son muy dadas a desactivarse por envenenamiento, ensuciamiento con coque y adsorción de CO y de compuestos gaseosos de azufre, que son muy frecuentes como impurezas en las plantas de gasificación y petroquímicas, con lo cual un gran número de aplicaciones quedan vedadas a este tipo de membranas. Otro problema importante de las membranas de Pd es que se vuelven frágiles en atmósfera de H_2 .

I.4.2.2. Reactores basados en membranas sólido-electrolíticas.

En este caso, una forma de operar es depositar un electrodo a cada lado de la membrana, cada uno de ellos conectado a un circuito eléctrico externo. La operación se realiza con el circuito cerrado. De este modo hay dos posibilidades de operación (figura I.9): (1) en la que el circuito se conecta a un acumulador, es decir, como consecuencia de la reacción que tiene lugar en uno de los electrodos se produce corriente eléctrica, con lo que la membrana funciona como una pila de combustible; y (2) bombeo electroquímico, en el que el circuito eléctrico se cierra con un generador cuya corriente eléctrica causa la migración de especies cargadas, por ejemplo, de iones O^{2-} hacia o desde el catalizador.

También se puede utilizar un gradiente de presión como fuerza impulsora, entonces la presencia de los electrodos no es necesaria, aunque pueden actuar como catalizador. El propósito del gradiente de presión es alcanzar mayores conversiones y

controlar mejor la reacción, cuya velocidad puede ajustarse variando las diferencias de presión y/o de potencial eléctrico entre ambos lados de la membrana.

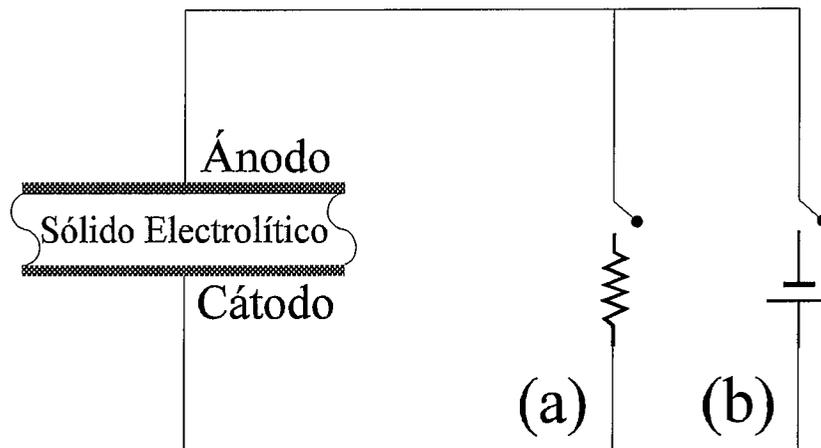


Figura I.9. Dispositivo para la electrocatalisis sobre un electrolito sólido; a) circuito abierto, pila de combustible; b) circuito cerrado, bomba de oxígeno.

Tabla I.9. Reacciones con electrolitos sólidos.

Reacción	T (°C)	Membrana, geometría, catalizador	Referencia
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_2 + \dots$	750	MgO/Al ₂ O ₃ , tubular, PbO	Omata y cols., 1989
$\text{CO} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4$	500-1090	YSZ (i); tubular; Ni, Fe, Co, Pt	Gur y Huggins, 1986
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_2 + \dots$	700	YSZ, tubular, Ag-Bi ₂ O ₃	Otsuka y cols., 1985b
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_2 + \dots$	900	YSZ, tubular, YSZ/Ag	Eng y Stoukides, 1991a
Etilbenceno + O ₂ ⇒ estireno	575-600	YSZ, tubular, Pt	Michaels y Vayenas, 1984

(i) YSZ, ZrO₂ estabilizado con Y₂O₃.

Sin embargo, este tipo de reactores tiene también problemas importantes. Los electrolitos sólidos tienen resistencias eléctricas elevadas, lo que supone trabajar con grandes diferencias de potencial para alcanzar la intensidad de corriente requerida. Estos valores elevados de potencial pueden causar la aparición de efectos no faradaicos que menoscaban la selectividad de la reacción. Es por esto que en oxidaciones parciales de

hidrocarburos, en las que el oxígeno se bombea hacia el catalizador, la conversión crece, y lo contrario sucede con la selectividad. Según Stoukides (1988) a temperaturas elevadas el proceso llega a ser faradaico. Además, hacen falta temperaturas altas para obtener densidades de corriente altas, debido a la baja conductividad eléctrica de los electrolitos sólidos.

En la tabla I.9. se muestran algunos ejemplos de reacciones que se han estudiado en este tipo de reactores. El primer ejemplo que se da en la tabla I.9 corresponde a un proceso en el que la fuerza impulsora es la presión, para el resto la fuerza impulsora es el potencial eléctrico.

I.4.2.3. Reactores basados en membranas porosas.

En este apartado las membranas porosas se asimilarán a membranas cerámicas. Estas membranas son menos selectivas que las metálicas, pero también menos caras y con mayores flujos de permeación. En las dos primeras reacciones de la tabla I.10, deshidrogenaciones, la membrana sirve para separar con facilidad el H₂ (ya que como se ha indicado estas membranas podían dar selectividades altas para la permeación de H₂ en el régimen Knudsen) y desplazar el equilibrio. En las otras tres reacciones de la tabla, la membrana es activa y, además, asegura el contacto controlado entre los reactantes que intervienen en la reacción.

Tabla I.10. Reacciones con membranas porosas.

Reacción	T (°C)	Membrana, geometría, catalizador	Referencia
$C_2H_6 \Rightarrow C_2H_4 + H_2$	450-600	Al ₂ O ₃ , tubular, Pt	Champagne y cols., 1992
Isobutano \Rightarrow isobuteno	500	SiO ₂ /Vycor, tubular, Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Ioanides y Gavalas, 1993
$CO + O_2 \Rightarrow CO_2$	250	α -Al ₂ O ₃ , tubular, Pt	Veldsink y cols., 1992
$CH_3OH + O_2 \Rightarrow CH_2O$	200-500	Al ₂ O ₃ , plana, Ag	Zaspalis y cols., 1991
$CH_4 + O_2 \Rightarrow C_2 + \dots$	-	LaOCl/Al ₂ O ₃ , tubular	Julbe y cols., 1991

Según Zaspalis (1990), un catalizador depositado en la estructura porosa de una membrana es más activo que una partícula del propio catalizador. En el primer caso, si los poros son grandes, los reactantes se transportan hasta y desde el catalizador por

convención, mientras que en el caso de la partícula de catalizador el transporte se produce por difusión, que es un mecanismo de transporte menos efectivo.

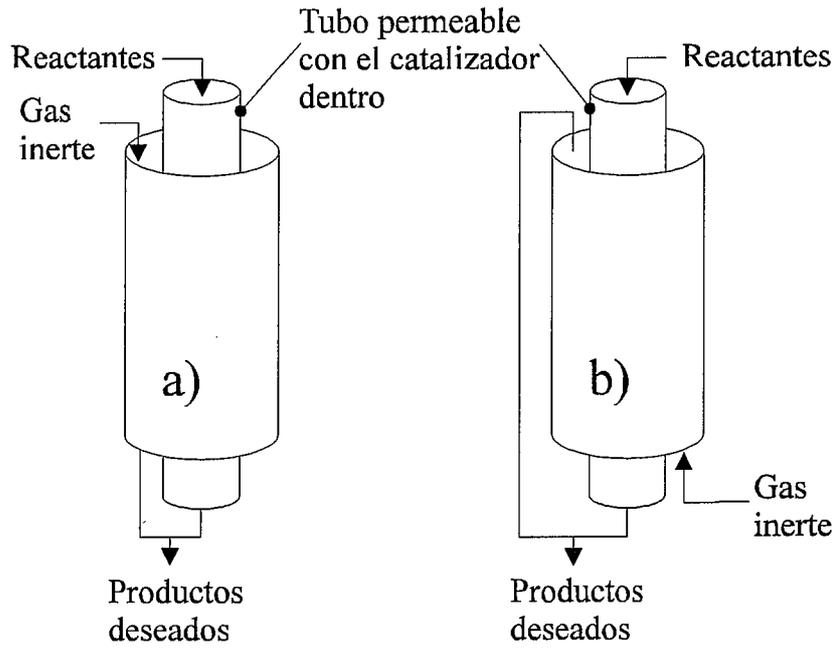


Figura I.10. Esquemas del reactor sugerido por Agarwalla y Lund (1992).

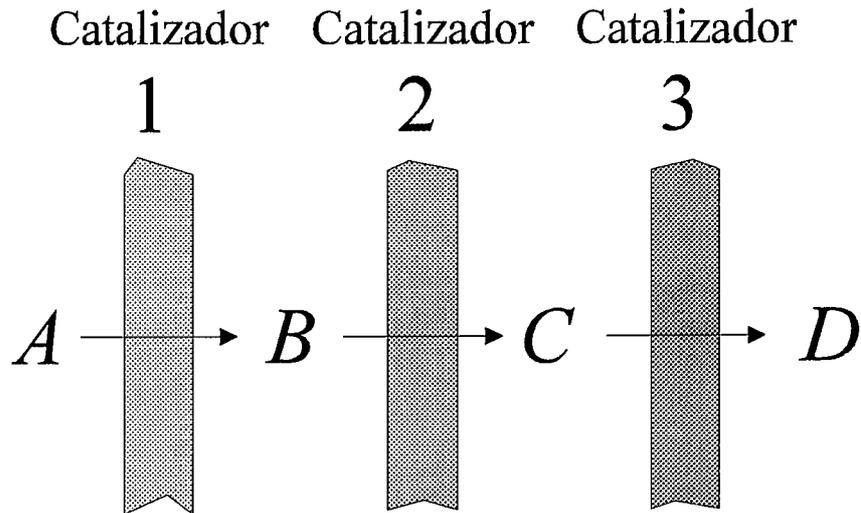


Figura I.11. Esquema del reactor sugerido por Michaels (1989).

Por otra parte, Agarwalla y Lund (1992) y Lund (1992a, b) consideran que los reactores de membrana porosa pueden mejorar la selectividad a los productos

intermedios de las reacciones consecutivas (por ejemplo, el A.O.M.). En este caso (figura I.10) la reacción se lleva a cabo en el interior de un tubo poroso, por el exterior del cual circula un inerte que incentiva la permeación del producto intermedio deseado, y así se evita que éste experimente una nueva reacción.

Otra posibilidad que se ha sugerido (Michaels (1989)) es la de preparar tubos porosos en los que se van depositado, por el método sol-gel, capas de diferentes materiales, en general, con diferentes distribuciones de tamaño de poro. De este modo es como si hubiese varias membranas de materiales distintos en serie, y, si cada uno de estos materiales puede ser activo y selectivo para una reacción, con un sólo reactor de membrana se podrían llevar a cabo a la vez varias reacciones consecutivas (figura I.11). Lo que no se puede hacer es trabajar a la temperatura que cada reacción exija, puesto que las membranas serían solidarias.

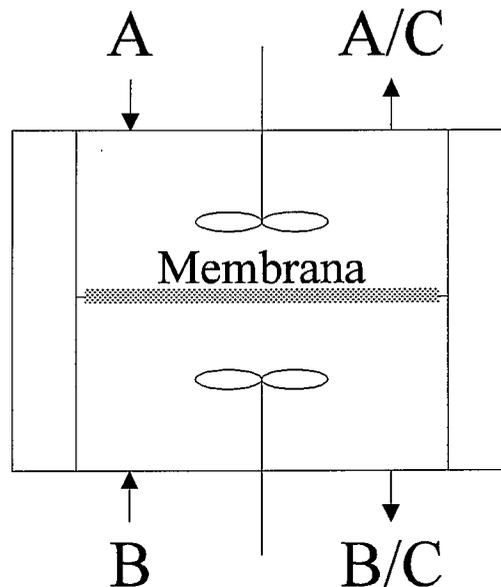


Figura I.12. Esquema del reactor sugerido por Sloop y cols. (1992).

Para finalizar, Sloop y cols. (1992) han sugerido un reactor en el que cada uno de los dos reactantes (A y B) se alimenta a un lado de la membrana, en ella reaccionan con rapidez, pero sin llegar a mezclarse (figura I.12). El reactor tiene también dos corrientes de salida, por una de ellas sale lo que no se ha convertido del reactante A y el producto, y por la otra el reactante B y el producto.

I.4.3. Síntesis de hidrocarburos por A.O.M. en reactores de membrana.

Las aplicaciones de los reactores de membrana para llevar a cabo todo tipo de reacciones son numerosísimas, como se pone de manifiesto en las revisiones de Hsieh (1991), Eng y Stoukides (1991b), Zaman y Chakma (1994) y Saracco y Specchia (1994). Ahora bien, si nos centramos en el proceso de A.O.M. el número de trabajos publicados es mucho menor. En la tabla I.11 se presenta una buena muestra que cubre todo el abanico conocido de posibilidades.

Tabla.I.11. Reactores de membrana para el A.O.M. (i).

Nº	Membrana	Soporte	Fuerza impulsora	Especie transportada	T (°C)	X _{CH₄}	S _{C₂+}	Referencia
1	LaOCl	Al ₂ O ₃	ΔP _{O₂}	O ₂	-	-	-	Julbe y cols., 1991
2	LaOCl	Al ₂ O ₃	ΔP _{O₂}	O ₂	-	-	-	Chanaud y cols., 1994
3	PbO	MgO/Al ₂ O ₃	ΔP _{O₂}	O ²⁻	750	<0.1	97	Omata y cols., 1989
4	PbO-K/LiCO ₃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	ΔP _{O₂}	O ²⁻	750	<0.5	90	Nozaki y Fujimoto, 1992
5	Ca(Co _{0.8} Fe _{0.2})O ₃		ΔP _{O₂}	O ²⁻	750	<1	0	Nozaki y cols., 1992
6	PbO-K ₂ O	YSZ	ΔP _{O₂}	O ²⁻	750	<0.01	100	Nozaki y cols., 1993
7	Ag-Bi ₂ O ₃	YSZ	ΔV	O ²⁻	700	5.5	45	Otsuka y cols., 1985b
8	Au/YSZ	YSZ	ΔV	O ²⁻	900	30	51.4	Eng y Stoukides, 1991a
9	Y ₂ O ₃ -TiO ₂ ZrO ₂	Li-MgO /YSZ	ΔP _{O₂}	O ²⁻	700-850	35-45	50-60	Hazbun, 1988 y 1989
10	Ag		ΔP _{O₂}	O	550-730	<0.1	100	Anshits y cols., 1990

(i) La fuerza impulsora se refiere al gradiente de propiedad (de presión (ΔP_{O₂}) o de potencial (ΔV)) que permite al oxígeno acceder, de una forma u otra según el tipo de membrana, a la parte del sistema donde se produce la reacción con el CH₄. X_{CH₄} y S_{C₂+} son en %.

Como puede verse en la tabla I.11 se han utilizado los tres tipos de membranas para producir hidrocarburos por A.O.M. Sólo los trabajos 1 y 2 de la tabla corresponden a membranas porosas, ya que aunque los soportes de los trabajos de las filas 3 y 4 también lo sean no lo son así sus membranas. Estas membranas porosas fabricadas mediante técnicas sol-gel por Julbe y cols. (1991) y por Chanaud y cols. (1994) tienen actividad intrínseca para el A.O.M., si bien en estos trabajos no se presentan resultados

utilizándolas como tales. El O_2 es distribuido a través de la pared porosa para que reaccione con el CH_4 en forma gaseosa, y el objeto de la membrana es asegurar un contacto íntimo entre el O_2 y el CH_4 y entre estos y el material catalítico, en este caso la propia membrana. La fuerza impulsora es la diferencia de presión.

Las filas 3-9 de la tabla I.11 corresponden a membranas sólido electrolíticas. En estos casos, como ya se ha señalado, la membrana puede estar sobre un soporte poroso, pero la parte activa del sistema siempre es un sólido no poroso. La fuerza impulsora para el transporte del O_2 , a través del sólido en forma de O^{2-} , puede ser una diferencia en las presiones parciales del O_2 a uno y otro lado de la membrana o una diferencia de potencial eléctrico. En este último caso uno de los lados de la membrana actúa de cátodo y el otro de ánodo, y se cierra el circuito con una fuente de alimentación externa. A este sistema se le llama bomba de oxígeno. Utilizando electrolitos sólidos pueden darse las siguientes posibilidades:

(1) Soportar el sólido activo, el que se encarga del transporte del oxígeno como O^{2-} , sobre un sólido poroso impregnado o no. En este caso, el CH_4 barre el exterior de la membrana y el O_2 circula por su interior. Las conversiones de CH_4 que se alcanzan están entre el 0.1 y el 0.5 %, aunque las selectividades a hidrocarburos son de más del 90 % (filas 3 y 4 de la tabla I.11).

(2) Soportar el sólido activo sobre un sólido no poroso que también puede ser capaz de transportar el oxígeno en forma iónica (YSZ: ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 , CSZ: ZrO_2 estabilizado con CaO , MSZ: ZrO_2 estabilizado con MgO). En este caso Nozaki y cols. (1993), fila 6 de la tabla I.11, no utilizan oxígeno gaseoso, el soporte (YSZ) proporciona el oxígeno al PbO y éste a la reacción; de este modo no hay combustión y se alcanza una selectividad a C_2 cercana al 100 %.

(3) Si en el caso anterior se aumenta la conductividad del sólido mediante un circuito externo la conversión de CH_4 aumenta, pero la selectividad a C_2 baja del 100 al 70 %; de esto se deriva que la conversión de CH_4 está limitada por el transporte del oxígeno. Las conversiones altas de CH_4 con baja selectividad a C_2 que obtuvieron Otsuka y cols. (1985b) y Eng y Stoukides (1991a) al aumentar el transporte de oxígeno con un circuito externo, filas 7 y 8 de la tabla I.11, concuerdan con lo que se acaba de decir.

(4) La fila 5 de la tabla I.11 corresponde a un electrolito sólido, formado por una perovskita, que por sí sólo es activo, aunque sólo para la formación de CO . Cuando Nozaki y cols. (1992) lo modifican con $PbO-K_2O$ la selectividad a C_2 aumenta hasta el 50 %.

(5) Por último, en lo que se refiere a electrolitos sólidos, en varias patentes Hazbun (1988, 1989), fila 9 de la tabla I.11, ha utilizado una membrana cerámica que conduce a la vez iones O^{2-} y electrones (e^-) sin requerir un circuito cerrado que posibilite el transporte. El flujo de O^{2-} hacia el lado del CH_4 se balancea con el flujo en sentido contrario de $2e^-$. La fuerza conductora como en los casos (1), (2) y (4) es el gradiente de concentración de O_2 . Con este sistema Hazbun alcanzó rendimientos a C_2 de hasta el 25 %.

La fila 10 de la tabla I.11 corresponde a un reactor de membrana metálica. En este caso el oxígeno atómico formado por la difusión del oxígeno disuelto en el metal, es el responsable de la formación de los C_2 . Cuando las conversiones de CH_4 son menores del 0.1 % la selectividad a C_2 es del 100 %, al doblarse aquélla al 0.2 la selectividad baja del 80 %.

En general, todos los sistemas de los que se acaba de hablar son poco activos, en ellos controla el limitado transporte del oxígeno a través de la membrana sólido-electrolítica o metálica. Cuando se aumenta el flujo a través de estas membranas la selectividad cae más de lo que cabría esperar en un reactor de lecho fijo en el que los reactantes se alimentan juntos al inicio del lecho de catalizador. Por otra parte, las membranas cerámicas porosas proporcionan flujos de permeación mucho más altos que los otros dos tipos de membranas, pero, como ha podido constatarse, hasta el momento de iniciar esta investigación no se han publicado resultados de reactores de membrana cerámica porosa que sean capaces de sintetizar hidrocarburos por acoplamiento oxidativo de CH_4 con rendimientos suficientemente altos.

I.5. Objetivos de la presente investigación.

El principal objetivo de este trabajo es desarrollar reactores de membrana cerámica, que puedan ser usados para distribuir oxígeno en reacciones de oxidación, y estudiar las características de su funcionamiento. Se pretende investigar si el reactor de membrana cerámica puede ser más eficaz que los reactores convencionales en el caso concreto de la síntesis de hidrocarburos por acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.) y, en general, en las reacciones de oxidación de hidrocarburos que sean exotérmicas y transcurran con rapidez y a altas temperaturas.

De acuerdo con este objetivo general, en primer lugar se pretende preparar una membrana que pueda constituir el núcleo de un reactor de membrana estable en el que se pueda llevar a cabo el proceso de A.O.M. Para esto se partirá de tubos comerciales de alúmina porosa que serán modificados mediante técnicas sol-gel y de impregnación.

Desarrollada la membrana, el siguiente objetivo es constituir con ella un reactor catalítico. Esto implicará el desarrollo de una configuración apropiada, la solución de problemas mecánicos y de estabilidad, y la elección de un sistema membrana-catalizador apropiado.

Una vez que se disponga del reactor catalítico de membrana se pretende estudiar en detalle, tanto teórica como experimentalmente, su funcionamiento, tratando de determinar la influencia de las distintas variables y las regiones favorables de operación. Una parte fundamental de este estudio será la comparación entre el funcionamiento del reactor de membrana y el de un reactor convencional.

A la vista de los resultados obtenidos se estará en condiciones de evaluar el potencial del reactor desarrollado para la reacción de A.O.M., de proponer y ensayar otras configuraciones que puedan parecer más apropiadas y, por último, de abordar el estudio de otros aspectos fundamentales en la aplicación del reactor de membrana, como la seguridad y la estabilidad de su operación y su posible uso en otros procesos.

CAPÍTULO II.

SISTEMA EXPERIMENTAL.

II.1. Dispositivo experimental. II.2. Fungibles. II.2.1. Gases. II.2.2. Sólidos. II.2.3. Líquidos. II.2.4. Reactores. II.3. Medidas y Análisis. II.3.1. Cromatografía de gases. II.3.2. Determinación del área BET. II.3.3. Porosimetría de mercurio. II.3.4. Medidas de permeabilidad. II.4. Preparación y caracterización de membranas. II.4.1. Preparación de membranas. II.4.1.1. Técnicas sol-gel. II.4.1.2. Impregnación. II.4.1.3. Esmaltado. II.4.1.4. Calcinación. II.4.2. Caracterización de membranas. II.5. Preparación de catalizadores. II.6. Nomenclatura de los diferentes reactores utilizados. II.7. Procedimiento experimental. II.7.1. Montaje del reactor de membrana. II.7.2. Funcionamiento de la instalación. II.7.3. Cálculos de conversiones, selectividades y balance de carbono.



II. SISTEMA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se va a describir el dispositivo experimental utilizado para realizar tanto los experimentos de acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.) como los de deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.). También se describirán las técnicas utilizadas para modificar las características de permeabilidad y actividad catalítica de las membranas de microfiltración que se usaron como material de partida. Con estas modificaciones se han procurado adecuar las características del tubo poroso para su uso en el reactor de membrana. Por último, se explica con detalle el procedimiento experimental seguido para realizar un experimento típico, así como la manera de calcular los valores de conversión, selectividad y rendimiento que se van a barajar en los capítulos sucesivos.

II.1. Dispositivo experimental.

En la figura II.1 se representa el dispositivo experimental. Los gases, He, O₂, CH₄ ó C₂H₆, almacenados en balas, van hasta la zona de reacción por tuberías de nailon de 6 mm de diámetro interno.

El caudal de gas necesario para obtener la alimentación deseada en cada experimento se fija mediante medidores-controladores de flujo másico, del modelo 5850 de la marca Brooks Instruments, centralizados en una unidad de control con cuatro canales, modelo 5878 de la misma marca. Hay en la instalación tres medidores cuyos calibrados son, en cm³(STP)/min:

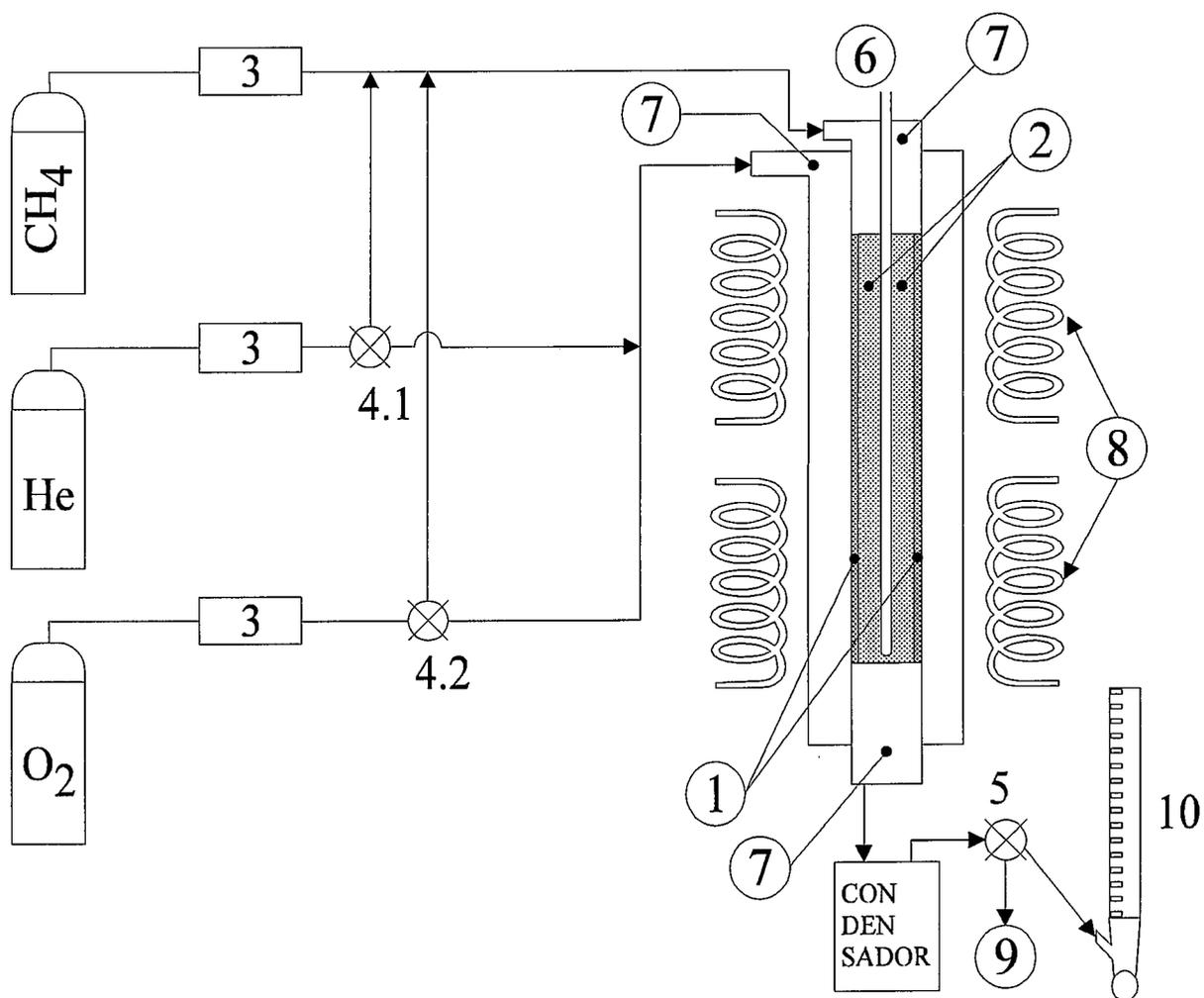
$$\text{medidor 1, He} = 0.1126 + 1.003 \cdot x \quad (\text{II.1})$$

$$\text{medidor 2, O}_2 = -0.92747 + 1.4053 \cdot x \quad (\text{II.2})$$

$$\text{medidor 3, CH}_4 = 2.3867 + 4.4551 \cdot x \quad (\text{II.3})$$

$$\text{medidor 3, C}_2\text{H}_6 = 0.51362 + 2.8695 \cdot x \quad (\text{II.4})$$

En estas expresiones x indica el porcentaje de flujo, sobre el máximo, señalado en la unidad de control. Como puede verse el medidor 3 está calibrado para CH₄ y para C₂H₆. La reproducibilidad de los caudales a partir de estos calibrados se comprobó mediante medidas de desplazamiento volumétrico, encontrándose errores inferiores al 1 %. Las válvulas que se representan en la figura II.1 permiten preparar las mezclas siguientes: a)



- | | |
|----------------------------|--|
| 1. Pared porosa. | 6. Vaina de termopares. |
| 2. Lecho de catalizador. | 7. Medidas de presión. |
| 3. Controladores de flujo. | 8. Horno eléctrico. |
| 4. Válvulas de dos vías. | 9. Corriente hacia el cromatógrafo de gases. |
| 5. Válvula de regulación. | 10. Burbujímetro. |

Figura II.1. Dispositivo experimental.

He+O₂+CH₄, los tres gases irían por una conducción; b) He+O₂/CH₄, dos corrientes paralelas, una de He y O₂ y otra de CH₄, que se alimentarían separadas; y c) O₂/CH₄+He, análoga a la anterior pero con O₂ por un lado y CH₄ y He por otro. Se realizaron además experimentos con las distribuciones a, b y c explicadas, pero eliminando el He y alimentando CH₄ y O₂ sin dilución. Se pueden obtener combinaciones análogas cambiando el CH₄ por el C₂H₆. *Todos los valores de flujo que aparecen en el presente trabajo se entienden medidos en condiciones STP (20 °C y 1 atm)*, de no ser así se especificarán las condiciones.

Para calentar el reactor se utiliza un horno de bisagra de 25 cm de alto con dos resistencias en forma de media caña, de 10 cm de longitud y de 6 cm de diámetro, en cada una de sus hojas. Este horno permite alcanzar en el reactor temperaturas de hasta 900 °C. Las cuatro resistencias se agrupan en dos fases, una encima de la otra, con 2000 vatios de potencia en total. Cada una de las fases dispone de un controlador independiente del tipo "PID", con esto se logran amortiguar, en cierta medida, las variaciones de temperatura en el reactor a lo largo de una longitud de 14 cm, la misma que tiene el lecho de catalizador. En el controlador se visionan las temperaturas de los dos puntos de consigna medidas con sendos termopares de tipo K. Además, se puede utilizar un tercer termopar móvil, con su correspondiente lector, para medir el perfil de temperatura existente en la zona de reacción. Estos tres termopares se alojan en una vaina de cuarzo concéntrica al reactor (ver figura II.2a).

En las figuras II.2a y II.2b se muestran los esquemas de las dos configuraciones de reactor utilizadas. En estas figuras se pueden distinguir cuatro partes: la carcasa de acero refractario; el tubo de alúmina en el interior de la carcasa, concéntrico con el reactor, dentro del cual se coloca el lecho de catalizador; el sello de grafito; y la cámara comprendida entre la carcasa y el tubo de alúmina.

En la figura II.3 se muestra el diseño de la carcasa y de las piezas de cierre. En realidad, se ensayaron varios prototipos, pero fue éste, en conjunción con el cierre de grafito, el que proporcionó las mejores posibilidades de funcionamiento.

El tubo que se sitúa concéntrico a la carcasa puede ser: a) de alúmina porosa, dando origen al reactor de membrana cerámica; o b) de alúmina sinterizada, para conformar el reactor convencional o de lecho fijo. En algunos experimentos también se han utilizado como reactores convencionales tubos de diferentes diámetros de cuarzo no poroso. Éstos, por su fragilidad, no se dispusieron en la carcasa de acero. Las dimensiones de todos los tubos utilizados se indican en el apartado II.2.

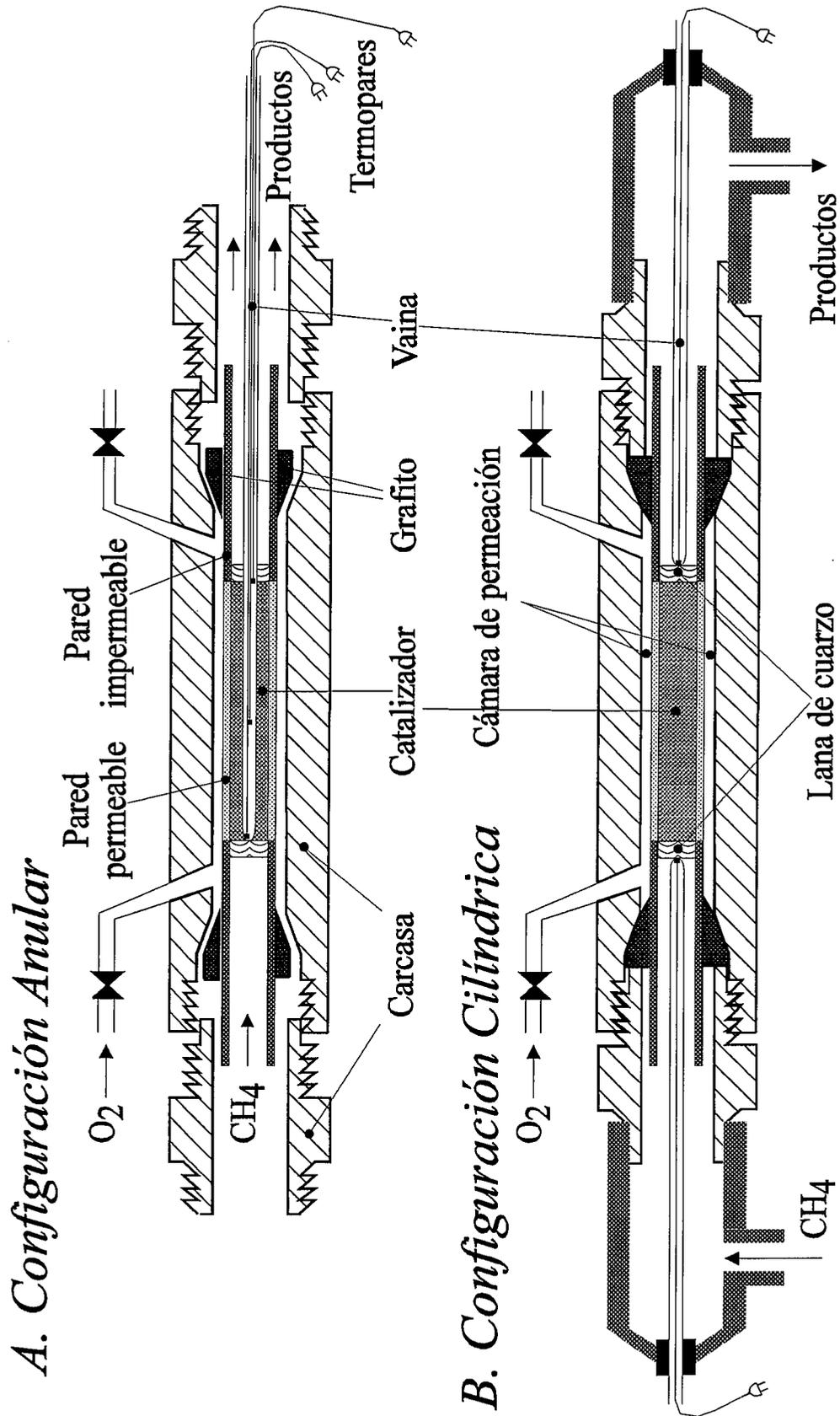


Figura II.2. Configuraciones de reactor: a) anular, b) cilíndrica.

Antes de utilizar grafito como sello se probaron diversos materiales, a saber: aluminio, resina epoxi, juntas metaloplásticas de cobre-amianto, esmalte e hilo de amianto. Sólo el grafito proporcionó las características deseadas de estanqueidad y de resistencia química y mecánica. Es preciso tener en cuenta que dicho cierre va a estar en atmósfera de oxígeno puro y a temperaturas alrededor de 550 °C. Para la realización mecánica del cierre, en un asiento cilíndrico-cónico entre la carcasa y el tubo de alúmina, se embuten tres arandelas de grafito, apretándose manualmente con las piezas de cierre de la carcasa. Así se llega a constituir un estopín de unos 8 mm de longitud. Las arandelas, de 12 mm de diámetro interno y 18 mm de diámetro externo, se cortan con troqueles a partir de unas planchas de grafito puro de 4 mm de espesor.

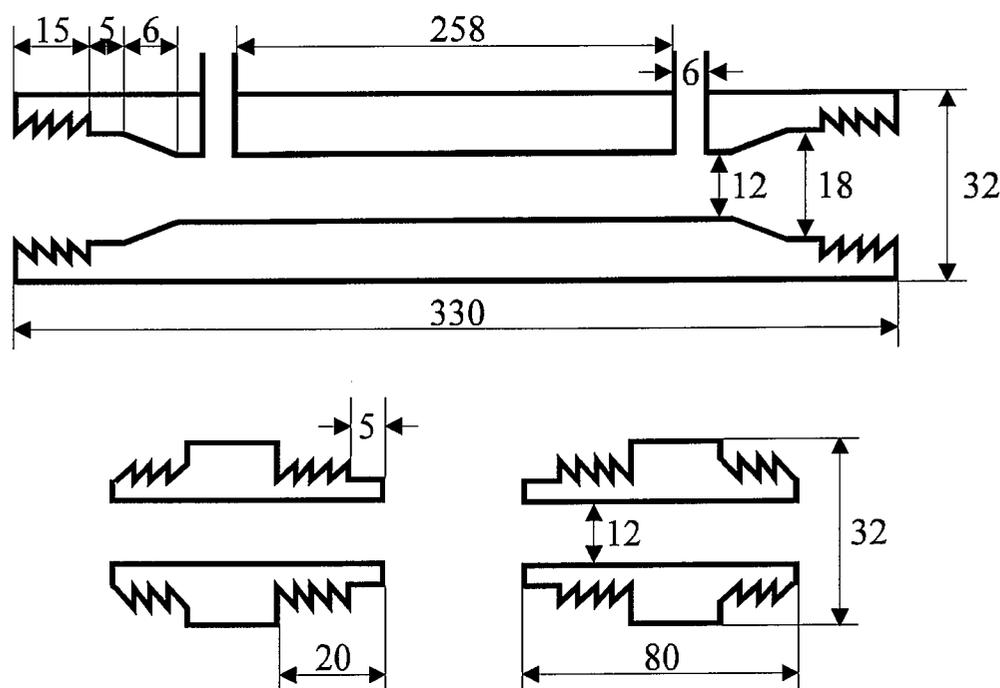


Figura II.3. Diseño de la carcasa y de las piezas de cierre.

El sellado de grafito crea una cámara estanca a la que se alimentan los gases por uno de los vástagos de la carcasa. En los experimentos con tubos porosos, el oxígeno, o mezclas que lo contengan, permea a través de la membrana desde esta cámara hacia el lecho de catalizador.

Al reactor antes descrito llegan, en el caso general, dos corrientes separadas, una de O_2 y otra de CH_4 . Tres transductores de presión, de la marca Sedema, con sus correspondientes lectores informan del valor de la presión, en todo momento, en tres puntos: a la entrada del reactor, a la salida (donde debe mantenerse un gradiente de

presión que permita barrer el lazo del cromatógrafo) y en la cámara de permeación, donde la presión absoluta puede llegar a ser de 7 bar. Si el transductor que mide la presión a la entrada del reactor detecta presiones inferiores a 0.02 bar, como sucedería en caso de una rotura de alguna parte del reactor, una electroválvula corta instantáneamente el flujo del CH_4 , evitando su vertido a la atmósfera del laboratorio, con el consiguiente riesgo desde el punto de vista de la seguridad.

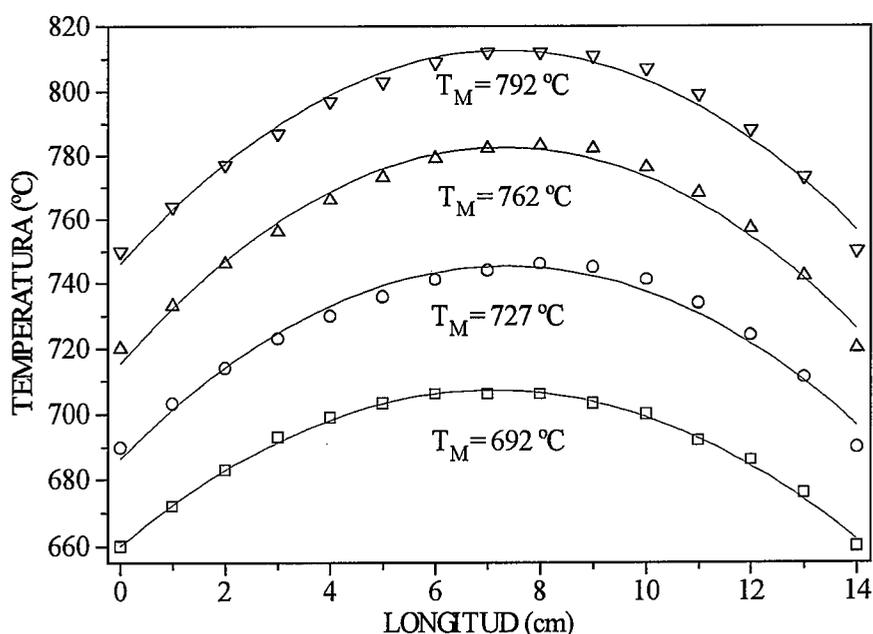


Figura II.4. Perfiles de temperatura medidos en ausencia de reacción.

El agua producida en la reacción se condensa en un baño de hielo. A continuación se mide el caudal de la corriente de salida del reactor con un burbujímetro y se divide en dos: una parte, unos $30\text{-}50\text{ cm}^3/\text{min}$, es conducida hacia el cromatógrafo de gases para ser analizada y el resto se desaloja a la atmósfera mediante una tubería colocada a suficiente altura.

Es preciso señalar que, a pesar de haber dos fases independientes de calentamiento de 10 cm de longitud en el horno, no se puede evitar que exista un cierto perfil de temperatura a lo largo del reactor. Así, a no ser que se indique lo contrario, *al referirse a la temperatura de reacción se hablará de temperatura nominal (T_N)*, que será aquella que fijemos en los correspondientes puntos de consigna, aunque la temperatura media en los 14 cm que tiene de longitud el reactor será 30 ó 40 °C mayor. En la figura II.4 se muestran cuatro ejemplos de perfiles de temperatura medidos en ausencia de reacción. Se han ajustado estas curvas a un polinomio de segundo grado y se

ha integrado el área bajo sus curvas para hallar las correspondientes temperaturas medias. En la tabla II.1 se muestran las temperaturas medias existentes en la zona de reacción y la temperatura máxima de cada el perfil, para diferentes valores de la temperatura nominal, para los experimentos de la figura II.4.

Tabla II.1. Temperaturas nominales, temperaturas medias y temperaturas máximas para los experimentos de la figura II.4.

Temperatura nominal	660 °C	690 °C	720 °C	750 °C
Temperatura media	692 °C	727 °C	762 °C	792 °C
Temperatura máxima	706 °C	746 °C	783 °C	812 °C

II.2. Fungibles.

II.2.1. Gases.

Todos los gases fueron suministrados en bombonas de seguridad de acero. Las mezclas patrón se encargaron a medida, en lo que toca a composición y concentración.

Helio N-50 suministrado por S.E.O. (Sociedad Española del Oxígeno), del 99.999 % de pureza. Utilizado como gas de transporte en el cromatógrafo de gases y como diluyente en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.).

Nitrógeno N-50 suministrado por S.E.O., del 99.999 % de pureza. Utilizado como gas de transporte en el cromatógrafo y como diluyente en la reacción de A.O.M.

Oxígeno N-40 suministrado por S.E.O., del 99.99 % de pureza. Utilizado como agente oxidante en las reacciones de A.O.M. y de deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.). También se utilizó para realizar las medidas de permeación en los tubos porosos.

Dióxido de carbono de calidad alimentaria de Argón S.A. Utilizado como diluyente/reactante en la reacción de A.O.M.

Metano N-25 suministrado por Carburos Metálicos S.A., del 99.5 % de pureza. Reactante en la reacción de A.O.M.

Etano suministrado por Carburos Metálicos S.A., del 99 % de pureza. Reactante en la D.O.E.

Mezcla patrón A suministrada por S.E.O., con un error de análisis máximo del 0.2 % en valor absoluto. Esta mezcla contiene los siguientes gases: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₄H₁₀, C₄H₈ y C₄H₆.

Mezcla patrón B suministrada por Argón S.A., con un error de análisis máximo del 0.2 % en valor absoluto. Esta mezcla contiene los siguientes gases: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆ y C₄H₈.

II.2.2. Sólidos.

Li₂CO₃ de la marca Panreac, purísimo, riqueza del 98 % (código 141391).

MgO de la marca Panreac, puro, riqueza del 90 % (código 151276).

MgO de Aldrich Chemical Company, Inc., pureza del 99 + % (nº de catálogo 34.282-3).

Na₂CO₃ anhidro de la marca Probus (referencia 40717).

SnO₂ de la marca Probus, químicamente puro (referencia 36099).

La₂O₃ de Aldrich Chemical Company, Inc., pureza del 99.9 % (nº de catálogo 21.161-3).

Sm(NO₃)₃·6H₂O de Aldrich Chemical Company, Inc., pureza del 99.9 % (nº de catálogo 29.812-3).

CsCl de Aldrich Chemical Company, Inc., pureza del 99.9 % (nº de catálogo 28.932-9).

Na₂WO₄·2H₂O de Aldrich Chemical Company, Inc., pureza del 99 % (nº de catálogo 22.333-6).

Li₂SO₄ hidratado de Aldrich Chemical Company, Inc., pureza del 99 % (nº de catálogo 23.801-1).

Todos estos sólidos que se acaban de relacionar fueron utilizados para fabricar los catalizadores. Además, se han utilizado otros dos sólidos más:

TiO₂ comercial, conteniendo fundentes, utilizado para realizar los esmaltes de la membrana cerámica (ver apartado II.4).

Grafito en planchas de 4 mm de espesor suministrado el por Grupo Industrial Kempchen & Comdi-Flex, S. A., y utilizado en la preparación de los cierres del reactor, como ya se ha indicado.

II.2.3. Líquidos.

Agua bidestilada, proporcionada por los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Mn(NO₃)₂ de Aldrich Chemical Company, Inc., 45-50 % en peso, disolución en ácido nítrico diluido (nº de catálogo 34.070-7).

Soles "40-AS", con 0.40, 40 y 0.10 % en peso de Na₂O, SiO₂ y SO₄⁼, respectivamente; y "40-BS", con 0.15, 0.12, 40 y 0.06 % en peso de NH₃, Na₂O, SiO₂ y SO₄⁼, respectivamente; ambos de la marca Akzo Chemie.

II.2.4. Reactores.

En la tabla II.2 se da una relación de los tubos comerciales utilizados para fabricar los distintos reactores. Los tubos de SCT son los que forman todos los reactores de membrana de este trabajo. El fabricante al hablar de membrana se refiere a una capa fina que puede ser de composición diferente a la del soporte y que tiene mucho menor espesor; así, el tubo denominado "Al₂O₃, 12000 nm" carece de dicha capa, es decir, es sólo soporte y 12000 nm es el tamaño de sus poros; "Al₂O₃, 200 nm", es un tubo constituido por el soporte del que se acaba de hablar más una capa fina de γ-Al₂O₃ con poros de 200 nm; en el caso de "ZrO₂, 20 nm" la capa fina es de ZrO₂ con un tamaño de poro de 20 nm. En las figuras II.5a y II.5b se muestra un esquema de las distintas zonas que constituyen ambos tipos de membranas. A no ser que se indique lo contrario, el soporte de todos los tubos porosos utilizados en este trabajo se entenderá constituido por α-Al₂O₃.

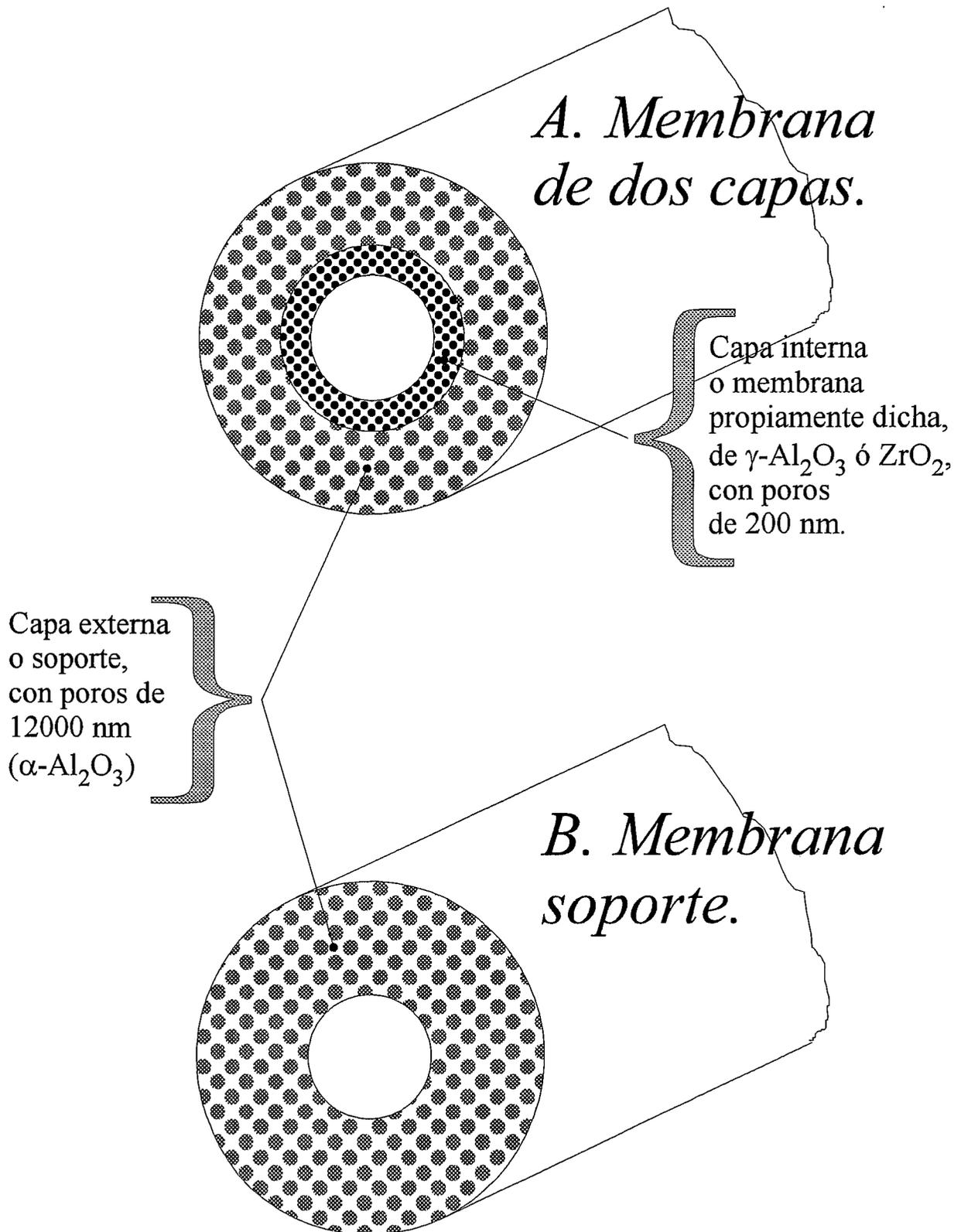


Figura II.5. Esquemas de las membranas comerciales de SCT: a) membrana de dos capas, b) membrana soporte.

Los tubos de Frialit Degussit fueron los primeros que se adquirieron, para ser rechazados después de los primeros ensayos por su baja porosidad, además, no reproducible de un lote a otro.

Los tubos no porosos de Schunk, junto con los de cuarzo de 4x6 y 8x10, fueron utilizados como reactores convencionales. Los tubos no porosos de cuarzo de 2x4 y 1.5x3.5 se usaron como vainas de termopares. La manipulación de los tubos de cuarzo fue realizada por el Servicio de Soplado de Vidrio de la Universidad de Zaragoza.

Tabla II.2. Relación de tubos comerciales utilizados.

Material	Proveedor	Denominación	Longitud (cm)	D _{int} x D _{ext} (mm)	Porosidad (%)	Función
Alúmina (Al ₂ O ₃)	SCT (i)	Al ₂ O ₃ , 12000 nm	37.5	6.7 x 10.1	23	RM (iv)
	SCT	Al ₂ O ₃ , 200 nm	37.5	6.7 x 10.1	23	RM
	SCT	ZrO ₂ , 20 nm	37.5	6.7 x 10.1	23	RM
	F. D. (ii)	AL24	30.0	7.8 x 11.8	0-5	-
	F. D.	AL23	30.0	7.8 x 11.8	0	-
	Schunk (iii)	C610	35.0	6.8 x 11.0	0	RC (v)
Cuarzo	Trallero and Schlee	-	100	1.5 x 3.5	0	Vainas
				2.0 x 4.0	0	Vainas
				4.0 x 6.0	0	RC
				8.0 x 10.0	0	RC

(i) SCT, Societé des Céramiques Techniques, del grupo Alcoa.

(ii) F. D., Frialit Degussit, cuyo intermediario en España es Iberacero, S. L.

(iii) Schunk, Schunk Ibérica, S. A.

(iv) RM, Reactor de Membrana.

(v) RC, Reactor Convencional de lecho fijo.

II.3. Medidas y análisis.

II.3.1. Cromatografía de gases.

Se trabajó en la mayor parte de los experimentos con un cromatógrafo de la marca Varian, modelo 3400, provisto de dos detectores, uno de conductividad térmica (T.C.D.), el que se ha utilizado, y otro de ionización de llama (F.I.D.).

El gas de transporte era He, 20 cm³/min; la presión en el manorreductor, 6 bar; y las temperaturas del inyector, del detector y del filamento, 200, 200 y 230 °C, respectivamente. El cromatógrafo utiliza dos columnas: una "Molecular Sieves 5A, 45/60, SST" de 1 metro de longitud que analiza a 45 °C, O₂, N₂, CH₄ y CO, y otra "Porapak N, 80/100, SST" de 4 metros de longitud que analiza a 185 °C, CO₂, C₂, C₃ y C₄.

Una vez que se ha iniciado a 45 °C el análisis con la primera columna (que dura 8 minutos), se calienta el horno del cromatógrafo a 50 °C/min hasta 185 °C. Entonces, una válvula, que actúa por presión, permite que los gases dejen de pasar por aquella y lo hagan por la segunda columna para finalizar así el análisis, que en total dura 20 minutos.

Los factores de respuesta se calculan, por una parte, analizando las mezclas patrón ya descritas y, por otra parte, para CH₄, O₂ y C₂H₆ (en los experimentos de D.O.E.), dadas sus altas concentraciones en el gas de salida del reactor, analizando las alimentaciones frías con diferentes proporciones de estos gases. Se puede decir que la respuesta para CH₄, O₂ y C₂H₆ es lineal entre el 10 y el 80 % de concentración.

En algunos de los experimentos de D.O.E. (y de producción de gas de síntesis por oxidación parcial de CH₄) además de los gases enumerados se analizó H₂. El análisis de H₂ se hizo en un cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-8A; en este caso, el gas de transporte era N₂, 40 cm³/min; la presión en el manorreductor, 6 bar; y las temperaturas del inyector, del detector y de la columna ("Molecular Sieves 5A, 60/80, SST"), 170, 170 y 60 °C, respectivamente. También aquí para el calibrado se utilizó una de las mezclas patrón.

II.3.2. Determinación del área BET.

Las medidas de superficie específica que se muestran más adelante fueron hechas con un aparato modelo Pulse Chemisorb 2700 y con un sistema de preparación de muestra modelo Desorb 2300A, ambos de la marca Micromeritics. Mínima área medible, 0.02 m²/g; mínimo volumen medible, 0.0001 cm³.

El adsorbato es el N₂, transportado con He. Los flujos de ambos gases se fijan mediante medidores-controladores de flujo másico, modelo 5850, de la marca Brooks Instruments con una unidad de control, modelo 5878, de la misma marca.

La adsorción se produce a la temperatura del nitrógeno líquido. El procedimiento de operación consiste en ir variando la concentración del adsorbato, en el gas que

atraviesa la muestra, a la vez que se mide, mediante un detector de conductividad térmica con un integrador, el volumen adsorbido. Al final se obtienen pares de valores de concentración de adsorbato (% en volumen)-volumen adsorbido ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$) que se ajustan a una isoterma BET linealizada, ecuación II.5 (Brunauer y cols. (1938)).

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{1}{p_0 - p} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.5})$$

Donde v es el volumen (en condiciones STP) de gas adsorbido a la presión p , p_0 la presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción, v_m el volumen (STP) de gas necesario para formar una monocapa, y c una constante relacionada con la energía de adsorción. A partir de su pendiente y de la ordenada en el origen se calcula el área superficial en m^2/g . Los ajustes que se han obtenido en esta investigación siempre han sido buenos, con un coeficiente de correlación mayor del 0.999.

II.3.3. Porosimetría de mercurio.

Las medidas de porosimetría de mercurio se realizaron en un aparato modelo Autopore II 9215, de la marca Micromeritics. El porosímetro tiene dos cámaras, una de baja presión (hasta 150 psia), y otra de alta presión (hasta 60000 psia). Un ordenador personal controla el vaciado y el llenado de la muestra con mercurio, toma los datos de volumen de intrusión y hace los cálculos necesarios. La medida del tamaño de poros por intrusión de mercurio se basa en la ecuación de Washburn (1921), ecuación II.6.

$$p = \frac{-2}{\rho} \sigma \cos \theta \quad (\text{II.6})$$

Donde p es la presión aplicada, σ la tensión superficial del mercurio, θ el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido poroso, y ρ el radio de poro.

Con estas medidas se pueden conocer, para polvos y partículas, volumen de poros, distribución de volumen de poros, porosidad, diámetro medio de partícula y densidad aparente.

II.3.4. Medidas de permeabilidad.

Además de las medidas de porosimetría de mercurio, una forma de seguir la evolución de los tubos porosos después de cada tratamiento es la medida del flujo de

permeación de O_2 a su través, cuando se establece una diferencia de presión determinada entre ambos lados de la membrana. Estas medidas se realizaron sólo para los tubos de SCT y resultan en especial útiles tras los tratamientos con sol de sílice, ya que proporcionan de manera directa la magnitud del flujo de permeación que pretende controlarse mediante dichos tratamientos.

Para realizar estas medidas se dispuso el sencillo dispositivo que se muestra en la figura II.6. Se toma el tubo poroso del que se quiere conocer el flujo de permeación y se tapa uno de sus extremos recubierto con teflón con un tapón ciego de manguera de PVC. El otro extremo se conecta a un trozo de manguera de PVC que a su vez está unida a un tubo de nailon de 6x8, el común en toda la instalación. Una válvula de regulación situada entre la bala de seguridad y el tubo poroso permite variar el gradiente de presión de O_2 , que se mide con uno de los transductores de la instalación experimental. El O_2 atraviesa la pared porosa y es recogido en una especie de campana que hace cierre en una probeta con agua, de esta manera todo el gas es conducido a un burbujímetro que da la medida del caudal de permeación.

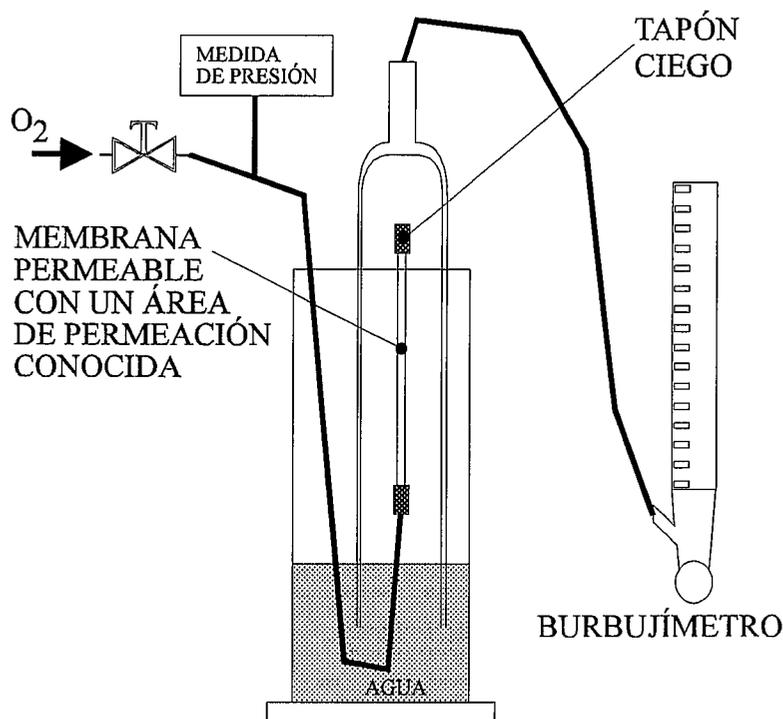


Figura II.6 Dispositivo para medir flujos de permeación.

Las medidas se hacen siempre con un gradiente de presión de 1 bar y se refieren a 14 cm de longitud cuando se dan en cm^3/min . Si se divide el valor del flujo en cm^3/min

entre la superficie externa del tubo para 14 cm de longitud, es decir 44.42 cm^2 , se obtiene el flujo de permeación en $\text{cm}^3/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$.

II.4. Preparación y caracterización de membranas.

II.4.1. Preparación de membranas.

Lo que se pretende es convertir un tubo comercial de alúmina porosa en otro tubo capaz de ser integrado en un reactor de membrana. La propiedad crítica, sobre la que se va actuar, es el flujo de permeación, debido a que el flujo original de las membranas comerciales de microfiltración es unas 100 veces mayor del que se requiere en la instalación experimental. Este flujo de permeación ha de ser tal que permita operar con unos gradientes de presión al menos del orden de la pérdida de carga (0.1-0.3 bar) que pueda haber en el lecho de catalizador. La pérdida de carga del lecho va a hacer que la presión, en el lado interior del tubo, sea mayor a la entrada que a la salida del reactor. Esto quiere decir que la fuerza impulsora para la permeación del O_2 será mayor a la salida del reactor que a la entrada, por lo que podría haber una permeación preferencial en la zona de salida y parte del O_2 podría abandonar el reactor sin haber tenido tiempo suficiente para reaccionar con el CH_4 . En definitiva, el flujo de permeación ha de establecerse con un gradiente de presión mayor que la pérdida de carga del lecho para que se amortigüe el efecto que se acaba de describir.

A lo largo del tiempo que ha durado la presente investigación se ha conseguido la fabricación en nuestro laboratorio de una membrana tipo, de sílice depositada sobre la estructura original de alúmina, con propiedades reproducibles y relativamente estable, al menos en el tiempo que fueron utilizadas como reactores de A.O.M. La preparación de los tubos porosos de alúmina comerciales, proporcionados por SCT, supone tres tipos de tratamientos:

- (1) Modificación de la estructura porosa de la alúmina original por deposición de sílice en su interior. Para ello se han aplicado técnicas sol-gel utilizando un sol comercial.
- (2) Impregnación con carbonatos de Li y/o de Na, para disminuir la acidez de la alúmina que favorecería la oxidación total del CH_4 .
- (3) Esmaltado, por recubrimiento superficial de una parte del tubo con TiO_2 que, una vez sinterizado, lo impermeabiliza por completo, permitiendo así conocer con precisión el área sobre la que se efectúa la permeación.

II.4.1.1. Técnicas sol-gel.

En este trabajo, para modificar la estructura porosa de las membranas, se han utilizado en exclusiva los soles de sílice comerciales que se han descrito en el apartado II.2.3.

En un inicio se provocaba la gelificación acidificando con HNO_3 , que se añadía sobre el sol de sílice contenido, junto con el tubo de alúmina a tratar, en un largo tubo de ensayo. Esta forma de operar se abandonó por economía, ya que una vez producido el gel éste no podía retornar a su estado anterior de sol y había que desecharlo, y por comodidad, ya que puede evitarse, como se va a ver, la utilización de ácidos.

Al final, el método adoptado para la deposición de sílice consiste en sumergir el tubo durante un período de una hora en el sol comercial, en un largo tubo de ensayo de 40 cm de longitud, que se dispone en posición horizontal para evitar posibles deposiciones diferenciadas. Se han hecho pruebas con tiempos de inmersión más largos, de hasta 72 horas, y se ha observado el mismo resultado. Las partículas del sol entran en los tubos, más en aquéllos que no tienen capa fina de Al_2O_3 ó de ZrO_2 , y, en aquéllos que la tienen, menos por su cara interna, donde está dicha capa fina, que por la externa; después dichas partículas penetran en la estructura de la alúmina provocando una disminución de su porosidad inicial y dando origen a una reducción del flujo de permeación. Ambas características pueden medirse con los métodos antes expuestos.

Después de esta inmersión que se acaba de describir (inmersión, secado y calcinación), hay otra etapa de secado, en estufa, a unos 60 °C durante unas 12-14 horas. Por fin se calcina el tubo en una mufla a 800 °C durante 2 horas. También se ha calcinado durante períodos más largos, hasta de 72 horas. Al aumentar el tiempo de calcinación la sinterización de la sílice es mayor.

Estas tres etapas que se acaban de describir constituyen un ciclo. Cada ciclo supone para el tubo una ganancia en peso y una reducción de su flujo de permeación, que es lo se pretende. En general, tres de estos ciclos bastan para que la membrana tenga un flujo de permeación adecuado, que todavía se verá modificado tras la etapa de impregnación. El primer ciclo lleva emparejado el mayor aumento de peso, un 70 % aproximadamente del que se produce al final de los tres ciclos, y la mayor disminución en el flujo de permeación, que llega a ser un 10 % del que tenía el tubo original; al final del tercer ciclo el flujo es alrededor de un 1 % del inicial.

Por el método de deposición descrito la sílice introducida se distribuye de manera uniforme a lo largo del tubo. Lo mismo sucederá con el flujo de permeación, es decir, también será uniforme. Sin embargo, de cara a otros experimentos se ha optado por una deposición diferenciada, por cuartos, de 3.5 en 3.5 cm de un total de 14 cm en que el tubo permanece permeable. Los otros 23.5 cm (de los 37.5 cm que mide en total el tubo) serán impermeabilizados mediante esmaltado (apartado II.4.1.3). De esta manera se obtiene un flujo de permeación no uniforme que, como después se verá, puede tener ciertas aplicaciones.

Cuando se opta por la deposición diferenciada, ésta se lleva a cabo del siguiente modo: primero se somete el tubo a dos ciclos como los que se acaban de describir, en posición horizontal; después se hace otro ciclo sólo a tres cuartas partes del tubo (referidos a la zona porosa), ahora y en adelante en posición vertical; después a la mitad del tubo; y lo mismo al último cuarto del tubo. Entre ciclo y ciclo se mide el flujo de permeación para comprobar el valor que va tomando en cada sección. Puede ser necesario someter a más de un ciclo a algunas zonas que requieren un menor flujo de permeación, esto es debido a que conforme se llena la estructura de alúmina con sílice se dificulta su entrada en los ciclos posteriores.

II.4.1.2. Impregnación.

En las reacciones de oxidación selectiva que se han estudiado es primordial reducir las reacciones de combustión. La alúmina de la membrana tiene un carácter ácido y cataliza dichas reacciones. También el recubrimiento de sílice, aunque en menor medida que la alúmina, tiene carácter ácido. Una forma de reducir la acidez de la alúmina y de la sílice es impregnar la membrana con compuestos alcalinos. En este trabajo se han utilizado carbonatos de Li y/o de Na.

Con agua bidestilada se prepara una disolución saturada a temperatura ambiente de Li_2CO_3 (solubilidad, 1.54 g/100 cm³ de agua, a 0 °C) o de Na_2CO_3 (solubilidad, 7.1 g/100 cm³ de agua, a 0 °C). Se sumerge en esta disolución durante 10 minutos a la membrana y durante otros 10 se evapora la mayor parte del agua en la estufa a 60 °C, todo esto se repite seis veces. Después se seca por completo a la misma temperatura durante 12-14 horas y, por último, se calcina el tubo en la mufla a 800 °C durante 6 horas.

Esta secuencia constituye un ciclo, tras él no se observa otro aumento de peso en las muestras, utilizando una balanza analítica, que el que se puede derivar de cualquiera de las manipulaciones a que, en general, se las somete. Cuando se utilizan sales de Na en

la primera etapa del ciclo se hacen sólo una o dos inmersiones, debido a la mayor solubilidad del Na_2CO_3 .

Estos elementos alcalinos, aparte de reducir la acidez de la alúmina, aceleran el envejecimiento y favorecen la reagrupación de la nueva estructura de sílice que se ha hecho crecer dentro de la estructura de la alúmina. Así se encuentra que, sin pérdida de peso, tras esta última calcinación el flujo de permeación se incrementa en un 30-50 %.

II.4.1.3. Esmaltado.

El esmalte se basa en el hecho de que un óxido en forma pulverulenta llega a sinterizar a temperaturas muy por debajo de su punto de fusión, comenzando el proceso a partir de temperaturas que están a una tercera parte de éste, tomando las propiedades de un material vítreo sin porosidad apreciable.

El método de operación es el siguiente: con polvo molido muy fino de TiO_2 se prepara una suspensión en agua bidestilada, que es preciso agitar con vigor para que no sedimente. Con esta suspensión se mojan las zonas del tubo cerámico poroso que se quieren impermeabilizar y se secan al aire del laboratorio. Al perder el agua se ve como queda un polvo adherido a la superficie, bastaría rascar con la uña para que se desprendiera. Esta deposición de polvo se repite en una sucesión de unas 10 ó 15 veces. Una vez eliminada el agua, se introduce el tubo en la mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$, 15 minutos son suficientes para que el óxido vitrifique. El diámetro externo del tubo puede aumentar entre 1.0 y 1.5 mm durante la operación de esmaltado.

Conviene esmaltar después de haber reducido la permeación de los tubos porque el esmalte se puede resquebrajar con el uso. Si se ha reducido antes la permeabilidad, el flujo a través de las grietas que puedan aparecer en el esmalte no es muy importante y afecta poco al transcurso del experimento.

En algunos experimentos se ha utilizado la operación de esmaltado para reducir el flujo de permeación en todo el tubo. Con el objeto de no impermeabilizar por completo, sino sólo en parte la superficie porosa de uno de los tubos de SCT, se prepararon suspensiones de TiO_2 muy diluidas. Con ellas se trató en sucesivas inmersiones a un tubo poroso que ya había soportado un ciclo de impregnación con sol de sílice. El resultado fue la reducción del flujo de permeación hasta los niveles deseados, aunque sin garantía de que tal reducción fuese uniforme a lo largo del tubo. Es último se deduce de la inspección visual que se hizo del tubo, en ella aparecen unas zonas más brillantes (por el esmalte) que otras, lo que hace pensar en la existencia de inhomogeneidades.

II.4.1.4. Calcinación.

Aunque ya se ha hablado de esta fase antes, aquí se quiere resaltar que la calcinación es un tratamiento que pretende asentar las propiedades que se han conferido a los tubos porosos comerciales. Es por esto que todo tubo que va ser probado en cualquiera de los reactores de membrana es sometido a una calcinación de 6 horas, a temperaturas iguales o superiores a las de su uso posterior, aunque todavía no haya sido impregnado con Li o con Na y esté en las etapas previas de tratamiento con soles de sílice o con esmaltes diluidos. La calcinación se hace en atmósfera de aire, pero sin flujo forzado. En alguna ocasión la calcinación se ha prolongado más, hasta 72 horas, de ser así se indicará al dar cuenta del experimento.

II.4.2. Caracterización de membranas.

En la tabla II.3 se muestran los resultados obtenidos después de aplicar la técnica de inmersión en sol de sílice a un tubo de Al_2O_3 de 200 nm suministrado por SCT. De dicho tubo se cortaron tres trozos de unos 5 cm, a los que se aplicaron distintos tiempos de inmersión.

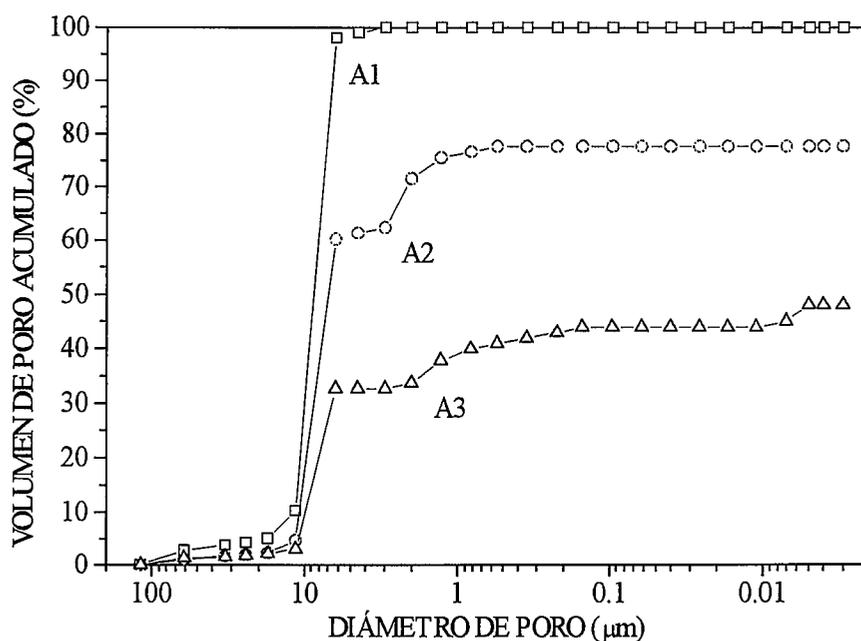


Figura II.7. Variación del volumen de intrusión acumulado frente al diámetro de poro para las muestras de la tabla II.3.

En la figura II.7 se muestra la variación del volumen acumulado de intrusión frente al diámetro de poro para las tres muestras descritas. Se aprecia como en la muestra A2 aparecen nuevos poros, de unas 2 μm de diámetro, originados por la sílice que ha penetrado en la estructura de alúmina, aunque sin llenarla por completo, dejando parte inalterada, ya que, como puede verse, quedan poros, de unas 10 μm , del soporte del tubo original (muestra A1). En la curva de la muestra A3, es decir, al aumentar la ganancia en peso de sílice, aparecen poros todavía más pequeños, de unas 0.04 μm , responsables de una nueva y más drástica reducción del flujo, de 232 a 13.3 ($\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$).

Tabla II.3. Resultados de deposición uniforme de SiO_2 con el sol comercial "40-BS".

Muestra	Tiempo de inmersión en el sol	Calcinación (tiempo, temperatura)	Ganancia de peso (g SiO_2 / $\text{g Al}_2\text{O}_3$)	Flujo (i) ($\text{cm}^3(\text{STP})$ / $\text{min}\cdot\text{cm}^2$)	Volumen de poros (cm^3/g)	Porosidad (%)
A1	0	6h, 800 °C	0	855	0.0945	23.3
A2	24 h	6h, 800 °C	0.062	232	0.0676	17.7
A3	72 h	6h, 800 °C	0.125	13.3	0.0468	13.1

(i) Medidos con 1 bar de sobrepresión y referidos al área externa del tubo.

En la tabla II.4 se muestran diversos datos de dos tubos en los que se depuso sílice de forma diferenciada, con la técnica descrita en el apartado II.4.1.1. Estos tubos fueron también sometidos a un ciclo de impregnación con Li_2CO_3 , para ser por fin calcinados durante 6 horas a 800 °C. Los análisis de superficie BET y de porosimetría de mercurio se realizaron después de la reacción (el tubo " Al_2O_3 , 12000 nm" sirvió como reactor durante unas 50 horas, y el tubo " Al_2O_3 , 200 nm" durante unas 10), ya que era necesario trocearlos, mientras que las medidas de flujo son con los tubos frescos, sin haber sido utilizados en los experimentos con reacción.

Como puede deducirse de los datos presentados, en la primera mitad de la membrana se realizaron tratamientos diferentes a dos zonas, mientras que toda la segunda mitad de la membrana sufrió el mismo tratamiento de impregnación con sol de sílice. En la tabla II.4 "1° 25 %" se refiere al primer 25 % de longitud de la zona permeable; "2° 25 %", al segundo; y "2° 50 %", a la segunda mitad, en la que no se hizo ninguna distinción. La cantidad de sílice introducida se fue aumentando en este mismo orden.

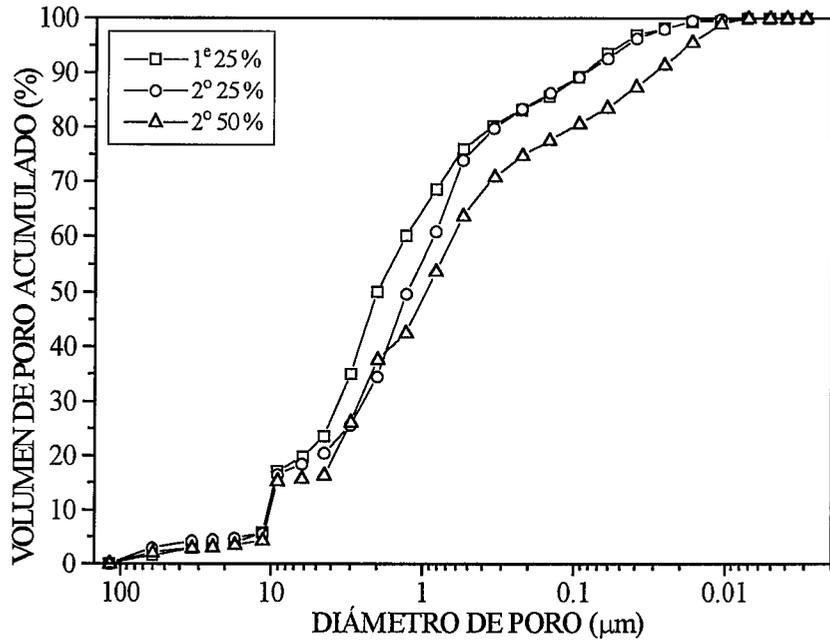


Figura II.8. Variación del volumen de intrusión acumulado frente al diámetro de poro para el tubo “Al₂O₃, 12000 nm” de la tabla II.4.

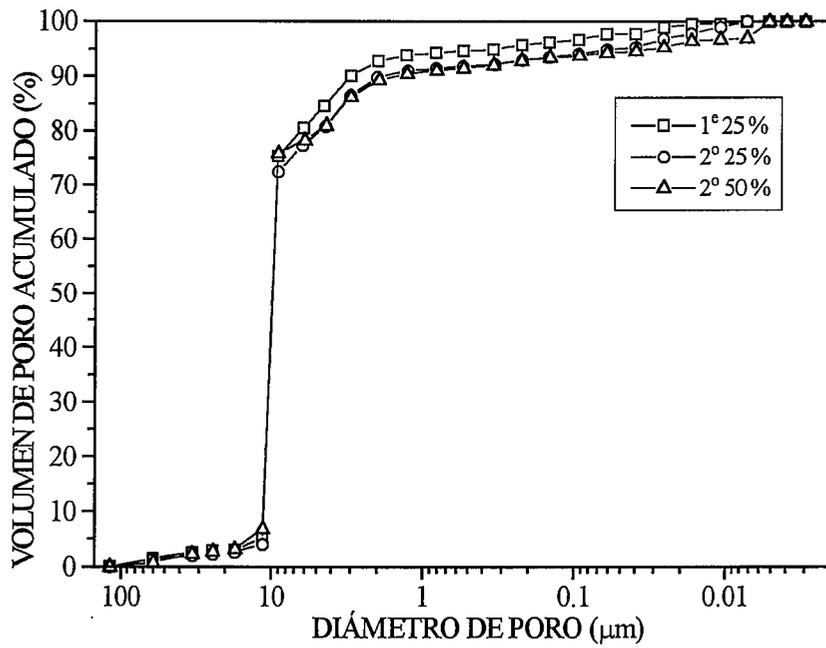


Figura II.9. Variación del volumen de intrusión acumulado frente al diámetro de poro para el tubo “Al₂O₃, 200 nm” de la tabla II.4.

Tabla II.4. Resultados de deposición diferenciada de SiO₂ con el sol comercial "40-AS".

Tubo de partida	Al ₂ O ₃ , 12000 nm			Al ₂ O ₃ , 200 nm		
	1° 25%	2° 25%	2° 50%	1° 25%	2° 25%	2° 50%
Tramo						
Superficie BET (m ² /g)	0.31	0.73	1.19	0.16	0.17	0.10
Volumen de poros (cm ³ /g)	0.0446	0.0407	0.0490	0.0634	0.0600	0.0705
Flujo (cm ³ (STP)/min cm ²) (i)	14.6	7.30	5.14	16.1	7.17	5.45

(i) Medidos con 1 bar de sobrepresión y referidos al área externa del tubo.

Los resultados de porosimetría de mercurio correspondientes a la tabla II.4 se muestran en las figuras II.8 y II.9. Puede verse como, tras la deposición de sílice, la porción de poros de 10 μm, los originales del soporte, es mucho menor en el tubo "Al₂O₃, 12000 nm" que no tenía capa fina interna de alúmina. Esto origina que su volumen total de poros sea inferior en un 30 % al del otro tubo con capa fina, debido a la restricción que esta capa fina supone para el paso del sol hacia el interior de la estructura porosa. La disminución del flujo de permeación, al pasar de un tramo a otro en los dos tubos, está causada por el aumento en la proporción de poros de tamaño pequeño, que son los que controlan el flujo, ya que el volumen de poros, como se puede ver en la tabla II.4, apenas varía.

En cuanto las superficies BET son siempre mayores cuando el tubo de partida es "Al₂O₃, 12000 nm", en el que, al no haber capa interna fina de alúmina, se incorpora una mayor cantidad de sílice que en el tubo "Al₂O₃, 200 nm". Además, para un mismo tubo dicha área crece, por el mismo motivo, al aumentar el llenado con sílice, a excepción del dato correspondiente al tramo "2° 50 %" del tubo "Al₂O₃, 200 nm", obtenido con mayor error.

II.5. Preparación de catalizadores.

Como se ha indicado en la introducción, los catalizadores que se utilizan en este tipo de reacciones de oxidación parcial, y en concreto en las de A.O.M. y D.O.E., son de baja superficie específica, de apenas algunos m²/g como máximo, por lo que pueden ser preparados por el método de impregnación, cómodo y sencillo. En general, el catalizador está formado por un óxido, de carácter básico, impregnado por uno o dos metales, que acostumbran a ser alcalinos, llamados promotores. En el método seguido para la preparación de los catalizadores se pueden distinguir las siguientes etapas:

(a) Formación, con agitación fuerte, de una pasta a partir de la solución en agua bidestilada de una sal del promotor (o en ocasiones un óxido), a la que se va añadiendo el óxido metálico.

(b) Evaporación del agua.

(c) Secado de la pasta a 140 °C en la estufa, durante 12 horas.

(d) Calcinación a 800 °C en la mufla, durante 16 horas.

(e) Molienda y tamizado, seleccionando la fracción 250-500 μm que se ha utilizado en todos los experimentos.

Por este método se han preparado los catalizadores que se indican a continuación. Los porcentajes en peso de un componente son siempre sobre el total del catalizador:

(1) Li/MgO (A), con MgO de Aldrich Chemical Company, Inc., y un 3 % en peso de Li, añadido como Li_2CO_3 .

(2) Li/MgO (B), con MgO de la marca Panreac, lo mismo para el Li.

(3) Li/MgO (C), como el Li/MgO (B), pero con un 7 % en peso de Li.

(4) Li/MgO (D), como el Li/MgO (B) más 2 mg de Ca y 1.3 mg de Na por g de MgO.

(5) Li/Na/MgO, con MgO de la marca Panreac, con un 3 % en peso de Li, añadido como Li_2CO_3 , y un 3 % en peso de Na, añadido como Na_2CO_3 .

(6) Na/Cs/MgO, con MgO de la marca Panreac, con un 3 % en peso de Na, añadido como NaCl, y un 3 % en peso de Cs, añadido como CsCl.

(7) Li/Sn/MgO, con MgO de la marca Panreac, con un 3 % en peso de Li, añadido como Li_2CO_3 , y un 0.33 % en peso de Sn, como SnO_2 .

(8) Li/La₂O₃/MgO, con MgO de la marca Panreac, con un 4 % en peso de Li, añadido como Li_2CO_3 , y un 2 % en peso de La, añadido como La_2O_3 .

(9) La₂O₃/MgO, con MgO de la marca Panreac, con una relación atómica Mg/La= 10.

(10) Na/Sm₂O₃, con un 50 % en moles de Na, añadido como Na_2CO_3 .

(11) Na/La₂O₃, con un 1 % en peso de Na, añadido como Na_2WO_4 .

(12) Li/La₂O₃, con un 1 % en peso de Li, añadido como Li_2SO_4 .

Otros dos catalizadores fueron preparados de forma distinta:

(13) Sm_2O_3 , preparado por calcinación a 800 °C de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(14) Na/W/Mn/SiO₂. En este caso la pasta se formó añadiendo sobre sol de sílice "40-AS" de Akzo Chemie un 4 % en peso de Na_2WO_4 y un 0.32 % en

peso de $Mn_2(NO_3)_2$ (este producto procedente de la disolución comercial descrita en el apartado II.2.3).

II.6. Nomenclatura de los diferentes reactores utilizados.

Tabla II.5. Nomenclatura de los distintos reactores utilizados.

Reactor	Material de la pared	Pared permeable	Sección del lecho
Reactores de Membrana			
RMCA	Al ₂ O ₃ porosa	100 %, uniforme	Anular
RMCC	Al ₂ O ₃ porosa	100 %, uniforme	Cilíndrica
RM1A (i)	Al ₂ O ₃ porosa	75 %, uniforme	Anular
RM1C (i)	Al ₂ O ₃ porosa	75 %, uniforme	Cilíndrica
RM2A (i)	Al ₂ O ₃ porosa	50 %, uniforme	Anular
RM2C (i)	Al ₂ O ₃ porosa	50 %, uniforme	Cilíndrica
RMAA (ii)	Al ₂ O ₃ porosa	50 %, uniforme	Anular
RMAC (ii)	Al ₂ O ₃ porosa	50 %, uniforme	Cilíndrica
RMDA	Al ₂ O ₃ porosa	100 %, no uniforme	Anular
RMDC	Al ₂ O ₃ porosa	100 %, no uniforme	Cilíndrica
Reactores Convencionales			
RCSA	SiO ₂ (cuarzo)	0 %	Anular
RCAA	Al ₂ O ₃ no porosa	0 %	Anular
RCAC	Al ₂ O ₃ no porosa	0 %	Cilíndrica
RCPA (iii)	Al ₂ O ₃ porosa	100 %	Anular
RCPC (iii)	Al ₂ O ₃ porosa	100 %	Cilíndrica

(i) Pared impermeable al final de la zona de reacción.

(ii) Dos tramos de pared permeable y otros dos de impermeable, de igual longitud alternándose empezando por el permeable.

(iii) El tubo es de alúmina porosa, pero en este caso el CH₄ y el O₂ se coalimentan.

En la tabla II.5 se presenta un resumen de los diferentes reactores utilizados. Llamamos reactores de membrana a todos aquéllos en los que el O₂ accede a la zona de reacción y se mezcla con el CH₄ a través de una pared permeable, y reactores convencionales a aquéllos en los que CH₄ y el O₂ son coalimentados, es decir, mezclados antes de llegar a la zona de reacción. Se distinguen dos tipos de reactores en cada una de las categorías anteriores atendiendo a la forma del lecho de catalizador:

(1) De sección anular (ver figura II.2a), en el que el lecho de catalizador llena el espacio comprendido entre el tubo que hace de pared del reactor y otro tubo de cuarzo, concéntrico a aquél y de diámetro menor, que es utilizado como vaina de los termopares de control y de medida (para medir perfiles de temperatura a lo largo de los 14 cm que mide la zona de reacción).

(2) De sección cilíndrica, en el que el lecho de catalizador ocupa todo el espacio interno, sin tubo de cuarzo concéntrico. En este caso, cada uno de los dos termopares de control, separados 14 cm, se sitúa en cada uno de los extremos del lecho, también dentro de sendas vainas de cuarzo (ver figura II.2b).

Con estas clasificaciones, y teniendo en cuenta la posibilidad de que en los reactores de membrana la pared sea de permeabilidad variable, o permeable sólo en parte, resultan los diferentes casos mostrados en la tabla II.5. A continuación se muestra el significado de los acrónimos utilizados para indicar el tipo de reactor:

RMCA, Reactor de Membrana Cerámica Anular.

RMCC, Reactor de Membrana Cerámica Cilíndrico.

RM1A, Reactor de Membrana cerámica mixto tipo 1, Anular.

RM1C, Reactor de Membrana cerámica mixto tipo 1, Cilíndrico.

RM2A, Reactor de Membrana cerámica mixto tipo 2, Anular.

RM2C, Reactor de Membrana cerámica mixto tipo 2, Cilíndrico.

RMAA, Reactor de Membrana cerámica mixto con Alternancia de paredes permeables e impermeables, Anular.

RMAC, Reactor de Membrana cerámica mixto con Alternancia de paredes permeables e impermeables, Cilíndrico.

RMDA, Reactor de Membrana cerámica con permeación Diferenciada, Anular.

RMDC, Reactor de Membrana cerámica con permeación Diferenciada, Cilíndrico.

RCSA, Reactor Convencional de pared de SiO_2 (cuarzo), Anular.

RCAA, Reactor Convencional de pared no porosa de Al_2O_3 , Anular.

RCAC, Reactor Convencional de pared no porosa de Al_2O_3 , Cilíndrico.

RPCA, Reactor Convencional de pared porosa de Al_2O_3 , Anular.

RCPC, Reactor Convencional de pared porosa de Al_2O_3 , Cilíndrico.

II.7. Procedimiento experimental.

Con las técnicas descritas para los pretratamientos de los tubos comerciales se logran membranas cerámicas con unos flujos de permeación adaptados a nuestro sistema experimental y cuya actividad catalítica, que era principalmente hacia la combustión, ha

sido reducida. También se ha descrito el método de preparación de los correspondientes catalizadores, para los experimentos en los que éstos se utilizan.

II.7.1. Montaje del reactor de membrana.

El siguiente paso es constituir lo que es propiamente el reactor de membrana (figuras II.2a y II.2b). Para esto se introduce centrado el tubo cerámico en el interior de la carcasa de acero. Entre el tubo y la carcasa, primero en uno de los extremos, se ataca una de las arandelas de grafito ya descritas y, detrás, se aprieta con el cierre que le corresponde. Los dos cierres no son exactamente iguales, ya que el templado constante a que se ven sometidos por los sucesivos calentamientos y enfriamientos hace que la rosca de cada uno esté adaptada sólo a uno de los extremos de la carcasa. Después se ataca del mismo modo una segunda arandela en el otro extremo y se aprieta su cierre, con lo que el tubo queda fijo. Se saca uno de los cierres para embutir la tercera arandela, se vuelve a poner el cierre, lo mismo en el otro extremo con una cuarta arandela; este proceso se sigue hasta situar en cada asiento de la carcasa tres arandelas de grafito, momento en el que, ayudados de un tornillo que sujeta la carcasa, se aprietan los cierres con una llave inglesa y el tubo queda sellado.

Todavía hay que introducir el catalizador en el interior del tubo cerámico. Se emplaza un tapón de lana de cuarzo dentro del tubo, que llegue hasta su zona permeable, pero sin introducirse en ella. Ahora, con la carcasa sujeta, solidaria con el tubo y en posición vertical, se deja caer una vaina de cuarzo (lo normal es que sea de 2 mm de diámetro externo) hasta que su extremo cerrado toca con el tapón de lana de cuarzo; con un embudo de papel se va introduciendo el catalizador entre la vaina y el tubo cerámico, hasta llenar los 14 cm que van a ser la longitud del lecho de catalizador. En este momento, se ataca con más lana de cuarzo para confinar bien el catalizador por ambos extremos.

Con este procedimiento se montan todos los reactores anulares (figura II.2a), tanto de membrana como convencionales, excepto los convencionales con tubo de cuarzo, ya que su fragilidad impediría el sellado con grafito. Como se ha indicado, en los reactores anulares puede desplazarse por el interior de la caña de cuarzo un termopar, lo que nos proporcionaría el perfil de temperaturas existente a lo largo del reactor. En los reactores cilíndricos (figura II.2b) el catalizador se confina en los 14 cm de igual manera, pero en este caso sólo los extremos del lecho de catalizador están en contacto con sendas vainas de cuarzo.

En los dos casos se completa el reactor con dos "T", con sus roscas adaptadas a las de los cierres. A las bocas de las "T" se conectan las tuberías necesarias de nailon, provenientes de los medidores-controladores de flujo a la entrada, mientras que las de salida van dirigidas al cromatógrafo y al burbujímetro, respectivamente. Las vainas de cuarzo sobrepasan las bocas de las "T" y cierran con ellas gracias a unos tapones de silicona troquelados a medida. Si se utilizasen reactores de cuarzo (RCSA en la tabla II.4), se llevaría a cabo todo lo descrito excepto la introducción del tubo en la carcasa.

II.7.2. Funcionamiento de la instalación.

Una vez acomodado en el horno el reactor, cuyo montaje se ha descrito en el apartado anterior, se introducen los termopares. En las configuraciones cilíndricas cada uno de los termopares de control se sitúa en una de las vainas de cuarzo, y en las anulares los tres termopares se sitúan en una misma vaina de cuarzo, dos de control con las puntas desplazadas 14 cm y otro móvil para medir el perfil de temperaturas.

Se pone en marcha el horno. Se requieren unos 45-60 minutos para llevar el reactor a las temperaturas de reacción utilizadas en el caso más común (660-750 °C), y otros 30 minutos para que se estabilice por completo. Durante este primer periodo se pasa gas inerte por el reactor (unos 100 cm³/min de He) y una vez que se estabiliza la temperatura del reactor es sustituido por la correspondiente mezcla de reacción. En la preparación de todas las mezclas el primer gas al que se da paso es al inerte (si lo hubiese), luego al CH₄ y luego al O₂. Siempre se introduce el O₂ en último lugar para evitar entrar en condiciones de explosión.

En la mayor parte de los experimentos realizados no se ha diluido con gases inertes (He o N₂). En el caso de que se requiera la dilución con un gas inerte, si se utilizan reactores convencionales se necesita una única corriente, He+O₂+CH₄. Para esto, una vez regulados los medidores-controladores de flujo másico, se colocan las válvulas 4.1 y 4.2 (figura II.1) de modo que los flujos de He y de O₂ se mezclen con la corriente de CH₄. En el caso de reactores de membrana manipulando las válvulas citadas se podrían preparar dos mezclas, He+O₂/CH₄ y O₂/CH₄+He, en las que He+O₂ y O₂, respectivamente, se encaminarían hacia la carcasa. Es posible también preparar una cuarta mezcla con dilución, He/O₂+CH₄, que se ha utilizado en muy pocos experimentos en los reactores RCPC y RCPC. Cuando no se utiliza dilución las mezclas son O₂/CH₄ y O₂+CH₄.

Para el caso de los reactores de membrana se puede ver cuando se alcanza el estado estacionario, en lo referente a flujos, en la lectura de los respectivos transductores

de presión. El flujo de permeación a través de la membrana, una vez estabilizada la temperatura, viene determinado por el gradiente de presión que se establezca entre los dos lados de la membrana.

Alcanzado el estado estacionario, se hace, mediante la válvula 5 (figura II.1) de regulación, que unos 30-50 cm³/min del gas de salida, una vez condensada el agua, vayan a barrer y homogeneizar el lazo del cromatógrafo, para de inmediato ser analizados. Una vez que se ha puesto en marcha el análisis se manipula la válvula 5 de modo que todo el flujo de salida vaya al burbujímetro y se mide su caudal.

Cuando el experimento está en marcha, el establecimiento de una mezcla de reacción, la obtención de un nuevo estado estacionario, el análisis de los productos y la medida del caudal se suceden en un tiempo total de unos 23-24 minutos. El factor limitante es el análisis (20 min) más la preparación del cromatógrafo para un nuevo análisis (3 min). Todo lo anterior sería igual cuando se hace D.O.E. en vez de A.O.M., bastaría cambiar el CH₄ por el C₂H₆.

II.7.3. Cálculos de conversiones, selectividades y balance de carbono.

Las áreas que proporciona el integrador del cromatógrafo para los diferentes gases multiplicadas por sus factores de respuesta dan las concentraciones en volumen del gas que sale del reactor (ecuación II.7).

$$C_i = FR_i * A_i \quad (II.7)$$

C_i es la concentración de cualquiera de los productos carbonados a la salida del reactor (incluido el CH₄, cuyo factor de respuesta se determina analizando una de las alimentaciones fría), FR_i el factor de respuesta para cada uno de ellos (obtenidos al dividir las concentraciones del gas patrón entre las respectivas áreas que da el cromatógrafo cuando es analizado dicho gas) y A_i el área que da el integrador cuando se analiza cada uno de los compuestos.

$$C_{O_2,SAL} = FR_{O_2} * A_{O_2} \quad (II.8)$$

C_{O₂,SAL} es la concentración de O₂ en el gas de salida y FR_{O₂,SAL} y A_{O₂} son respectivamente el factor de respuesta del O₂ (que se determina junto con el del CH₄) y el área que da el integrador cuando se analiza dicha concentración.

La conversión de CH₄ se calcula con la ecuación II.9 y la de O₂ con la II.10, las selectividades y los rendimientos a cada uno de los productos carbonados con las ecuaciones II.11 y II.12, respectivamente.

$$X_{CH_4} = \frac{\sum_i n_i C_i - C_{CH_4, SAL}}{\sum_i n_i C_i} \quad (II.9)$$

$$X_{O_2} = \frac{F_{ENT} C_{O_2, ENT} - F_{SAL} C_{O_2, SAL}}{F_{ENT} C_{O_2, ENT}} \quad (II.10)$$

$$S_i = \frac{n_i C_i}{\sum_i n_i C_i - C_{CH_4, SAL}} * 100 \quad (II.11)$$

$$R_i = \frac{X_{CH_4} * S_i}{100} \quad (II.12)$$

En las expresiones anteriores F_{ENT} y F_{SAL} son los flujos totales en cm³(STP)/min a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente, y n_i el número de átomos de carbono que hay en cada uno de los productos.

Otro cálculo importante es el balance de carbono (ecuación II.13). Se podría calcular la conversión de CH₄ como se calcula la de O₂, es decir, utilizando los caudales de gas a la entrada y a la salida, pero en tal caso la precisión del cálculo se vería afectada por la dispersión que suele acompañar al dato del balance de carbono. El balance de carbono se da por bueno cuando está entre el 95 y el 105 %, si no está entre estos límites el experimento no se considera válido y es preciso hallar una justificación (que puede ser una fuga, un fallo en el análisis, etc.). Sin embargo, es de señalar que los balances de carbono están en la mayor parte de los casos entre el 98 y el 102 %.

$$\text{Balance} = \frac{F_{SAL} * \sum_i n_i C_i}{F_{ENT} * C_{CH_4, ENT}} \quad (II.13)$$

Para el caso de la deshidrogenación oxidativa de etano se utilizan las ecuaciones II.10, II.14, II.15 y II.16.

$$X_{C_2H_6} = \frac{\sum_i n_i C_i - 2 * C_{C_2H_6, SAL}}{\sum_i n_i C_i} \quad (II.14)$$

$$S_i = \frac{n_i C_i}{\sum_i n_i C_i - 2 * C_{C_2H_6, SAL}} * 100 \quad (II.15)$$

$$\text{Balance} = \frac{F_{\text{SAL}} * \sum_i n_i C_i}{F_{\text{ENT}} * 2.0 * C_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{ENT}}} \quad (\text{II.16})$$

CAPÍTULO III.

EXPERIMENTOS PREVIOS.

III.1. Introducción. III.2. Actividad de la membrana y actividad de la fase gas. III.3. Actividad intrínseca de las membranas: membranas no dopadas con elementos alcalinos. III.4. Actividad de las membranas impregnadas con Li. III.5. Actividad de las membranas impregnadas con Na. III.6. Actividad de los reactores convencionales. III.7. Comparación de los resultados obtenidos con los distintos tipos de reactores en experimentos en blanco. Condiciones óptimas de operación. III.8. Cinética de la reacción sobre la membrana.



III. EXPERIMENTOS PREVIOS.

En este capítulo se discutirán los resultados de los experimentos en blanco. El análisis de estos resultados permitirá definir los límites de operación del reactor de membrana en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.).

Se va a poner de manifiesto que las técnicas antes descritas no sólo permiten modificar la estructura porosa y las propiedades de permeación de los tubos de alúmina comerciales, sino que también afectan a su reactividad en el proceso de A.O.M. Se va a analizar la influencia de los parámetros de operación (flujo, temperatura, y relación CH_4/O_2), así como de la estructura y de la composición química de la membrana.

III.1. Introducción.

En primer lugar, para poder comparar con los resultados que se mostrarán a continuación, se va a presentar una revisión de los estudios existentes en la bibliografía de las reacciones en fase gas en el A.O.M. Se van a ver resultados en los que el CH_4 y el O_2 se mezclan a la entrada del reactor. Cuando los experimentos han sido realizados en reactores con paredes relativamente inertes, por ejemplo, de cuarzo o de alúmina sinterizada, las variables principales a tener en cuenta son la temperatura y el tiempo de residencia. Las temperaturas máximas habituales en los estudios sobre la reacción de A.O.M. están alrededor de 800-850 °C.

En la tabla III.1. se recogen algunos resultados obtenidos por diversos autores de experimentos hechos sin catalizador y con coalimentación de CH_4 y O_2 . $I:\text{CH}_4:\text{O}_2$ es la relación molar entre el inerte utilizado como diluyente (He o N_2), el CH_4 y el O_2 ; V es el volumen de reacción (para que este se ajuste a una zona definida, los gases suelen entrar y salir del reactor por conducciones de pequeño diámetro); t es el tiempo de residencia, calculado dividiendo V entre el caudal de entrada en condiciones STP (algunos autores lo calculan en las condiciones de reacción, en estos casos se ha señalado en la tabla); las conversiones y selectividades tienen el significado explicado en el capítulo anterior.

Como puede verse en la tabla III.1, no hay mucha diferencia, al menos en cuanto a conversiones de CH_4 , en que la pared sea de cuarzo o de alúmina; por otra parte, una pared de acero produce la combustión completa de los hidrocarburos. Si se rellena el reactor con un inerte (cuarzo), pero se mantiene el tiempo de residencia constante, disminuyendo el caudal de alimentación, los resultados no varían. Al aumentar la temperatura, manteniendo el resto de los parámetros constantes, la conversión de CH_4

aumenta y mejora la selectividad a hidrocarburos. Las mayores diferencias que hay de unos resultados a otros se deben a los diferentes tiempos de residencia.

Tabla III.1 Resultados de experimentos de A.O.M. sin catalizador.

Reactor	I:CH ₄ :O ₂	V (cm ³)	t (s)	T (°C)	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂+}	Referencia
Cuarzo	3.6:1.8:1	56	20 (i)	600	1.8	-	0.0	Yates y Zlotin, 1988
Cuarzo	3.6:1.8:1	56	20 (i)	720	26.8	-	19.6	
Cuarzo	1:2:1	10.6	12.8	800	30.7	69.8	21.7	Lane y Wolf, 1988a
Cuarzo (ii)	1:2:1	10.6	13.1	800	30.5	66.9	24.1	
Alúmina	1:2:1	10.6	12.8	800	28.1	78.7	25.4	
SS 304	1:2:1	13.7	16.5	800	23.4	100	1.7	
Alúmina	1.7:11.6:1	33.6	1.15	690 (20 bar)	8.40	-	38.9	Onsager y cols., 1989
Cuarzo	13.6:2.3:1	-	-	800	6.58	-	44.1	Zhang y cols., 1990
Cuarzo	1.9:2.0:1	23.3	3.7 (ii)	720	11.9	-	33.2	Hatano y cols., 1990
Cuarzo	1.9:1.1:1	11.9	23.8	570	7.0	-	10.0	Kiwi y cols., 1993
Cuarzo	1.9:1.1:1	11.9	23.8	730	23.0	-	14.0	
Alúmina	12.2:2.9:1	-	-	750	2.7	10.1	54.1	Tashjian y cols., 1994

(i) Tiempo de residencia calculado a la temperatura de reacción.

(ii) Reactor relleno con partículas de cuarzo, de modo que la porosidad del lecho que constituyen dichas partículas en el reactor es de 0.6, en este caso el tiempo de residencia está calculado con el volumen hueco.

Lane y Wolf (1988a) estudiaron también el efecto de las presiones parciales de CH₄ y de O₂. Comprobaron que es más fuerte el efecto de la presión parcial de O₂, cuyo aumento hace crecer las conversiones de CH₄ y de O₂ y disminuir la selectividad a hidrocarburos.

En cuanto a la influencia de la presión, Onsager y cols. (1989) han estudiado la reacción de A.O.M. a presiones de hasta 40 bar, y Chen y cols. (1994b) hasta 10 bar, en un intervalo de temperaturas de 500-750 °C y de 677-957 °C, respectivamente. Se puede decir que, manteniendo la temperatura y el tiempo de residencia constantes, las conversiones de CH₄ y de O₂ aumentan con la presión, pero que cuando las conversiones de O₂ son mayores del 80 %, para una misma conversión de CH₄, las selectividades obtenidas son comparables.

Se concluye por tanto que es preciso reducir las reacciones en fase gas porque son poco selectivas. Por esto, conviene reducir al máximo el volumen vacío expuesto a la temperatura de reacción y, además, operar a la mínima temperatura que permita el catalizador y con bajos tiempos de residencia.

III.2. Actividad de la membrana y actividad de la fase gas.

Todos los valores de conversión y de selectividad que se expongan en este capítulo van a ser suma de dos contribuciones: lo que aporte la fase gaseosa y lo que aporte la pared del reactor utilizado. En las figuras III.1 y III.2 se comparan dos experimentos realizados con la misma membrana, a la temperatura nominal de 750 °C y con una relación $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$. En la tabla III.2 se muestran algunos datos adicionales. Lo que se ha variado en estos dos experimentos es el volumen en el cual tiene lugar la reacción: en el experimento “previo1”, en el que se ha utilizado una configuración anular, es de 3.2 cm³; mientras que en el “previo2”, con una configuración cilíndrica, es de 4.9 cm³.

Tabla III.2. Variación del volumen vacío: en el “previo1” 3.2 cm³ y el “previo2” 4.9 cm³.

Experimento	Reactor	Tubo	Pretratamiento (i)	ΔPO_2 (bar) (ii)
previo1	RMCA	Al ₂ O ₃ , 200 nm	3 sol, 1 Li (iii)	0.42-1.38
previo2	RMCC	“	“	0.42-1.38

(i) Para simplificar se llama “sol” a un ciclo común de tratamiento con sol de sílice, “Li” a uno de impregnación con Li₂CO₃, “Na” a otro con Na₂CO₃.

(ii) “ ΔPO_2 ” es el intervalo de gradientes de presión utilizado durante el experimento. Da una idea de lo “abierto” o “cerrado” que está la estructura del tubo poroso, al relacionar el gradiente de presión requerido para obtener un flujo de permeación determinado.

(iii) Se trata de una membrana usada a lo largo de varios experimentos de reacción con catalizador de A.O.M. en el interior del tubo.

Al aumentar el flujo total disminuyen los tiempos de residencia del CH₄ y del O₂ en el reactor, y por tanto la reacción en la fase gas y en la estructura de la propia membrana; entonces, es lógico que al aumentar el flujo disminuya la conversión de CH₄, tal como se observa en la figura III.1. El aumento del volumen de reacción, en un factor de 1.5, trae consigo el correspondiente aumento en la conversión, siguiendo de forma aproximada una trayectoria paralela a la obtenida con un volumen inferior. Esto es

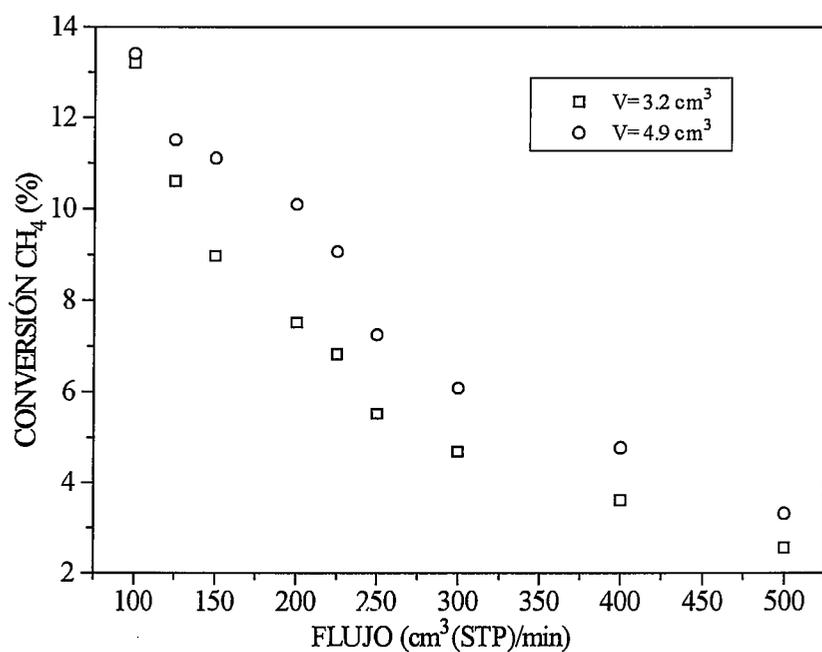


Figura III.1. Variación de la conversión de CH₄ con el flujo total para dos volúmenes distintos de fase gas. T= 750 °C, CH₄/O₂= 3.

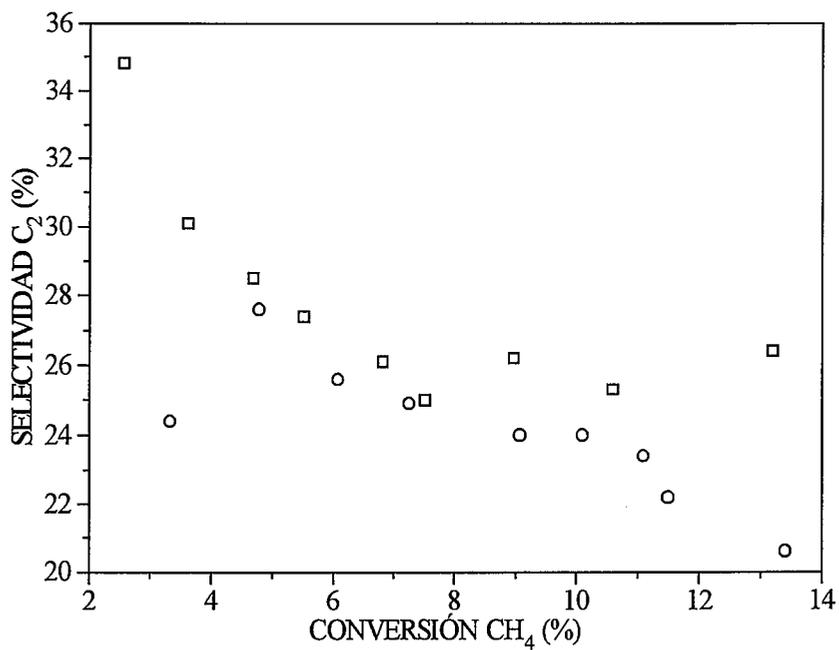


Figura III.2. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para dos volúmenes distintos de fase gas. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.1.

debido a que un mayor tiempo de residencia aumenta la cantidad de CH_4 reaccionado, tanto en la fase gas como sobre la pared de la membrana. Este último efecto será contrastado a lo largo de este capítulo. También supone una prueba de la contribución de la pared el hecho de que las selectividades a hidrocarburos (figura III.2) sean mucho más bajas que las observadas en experimentos en fase gas que se mostrarán más adelante.

El que las selectividades a hidrocarburos sean bajas (no aparecen en este capítulo selectividades a hidrocarburos mayores del 35 % en ningún experimento con reactor de membrana en vacío), confirma el interés que tiene tratar de reducir al máximo la conversión de CH_4 por parte de la membrana.

III.3. Actividad intrínseca de las membranas: membranas no dopadas con elementos alcalinos.

En la tabla III.3 se presentan los experimentos que se van a comparar en este apartado. En las figuras III.3, III.4, III.5 y III.6 se presentan resultados, obtenidos variando la temperatura, a dos flujos totales distintos, $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ y $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, respectivamente, y con una relación $\text{CH}_4/\text{O}_2=3$. Estas condiciones van a ser las de todos los experimentos de los apartados III.4, III.5, III.6 y III.7.

Tabla III.3. Experimentos realizados con membranas sin impregnar.

Experimento	Reactor	Tubo	Pretratamiento	ΔPO_2 (bar)
previo3	RMCA	ZrO_2 , 20 nm	2 sol	0.27-0.37
previo4	“	“	3 sol	0.67-0.95
previo5	“	Al_2O_3 , 12000 nm	3 sol	0.26-0.42
previo6	“	Al_2O_3 , 200 nm	3 sol (i)	0.21-0.31
previo7	“	“	1 sol, 1 esm (ii)	0.08-0.12
previo8	“	“	1 sol, 2 esm (ii)	0.24-0.36

(i) En este caso la calcinación final a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ duró 72 horas.

(ii) “esm”, (esmalto) que aparecerá en la siguiente tabla, designa un tratamiento con una suspensión diluida de TiO_2 con el único fin de reducir la permeabilidad de la pared del tubo poroso sin alterar su estructura interna.

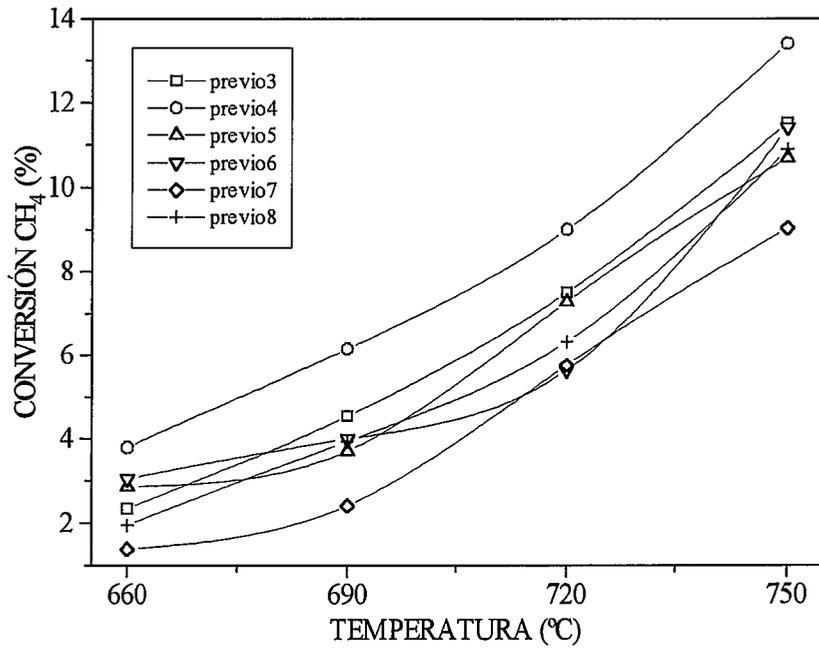


Figura III.3. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos de la tabla III.3. F= 350 cm³/min, CH₄/O₃= 3.

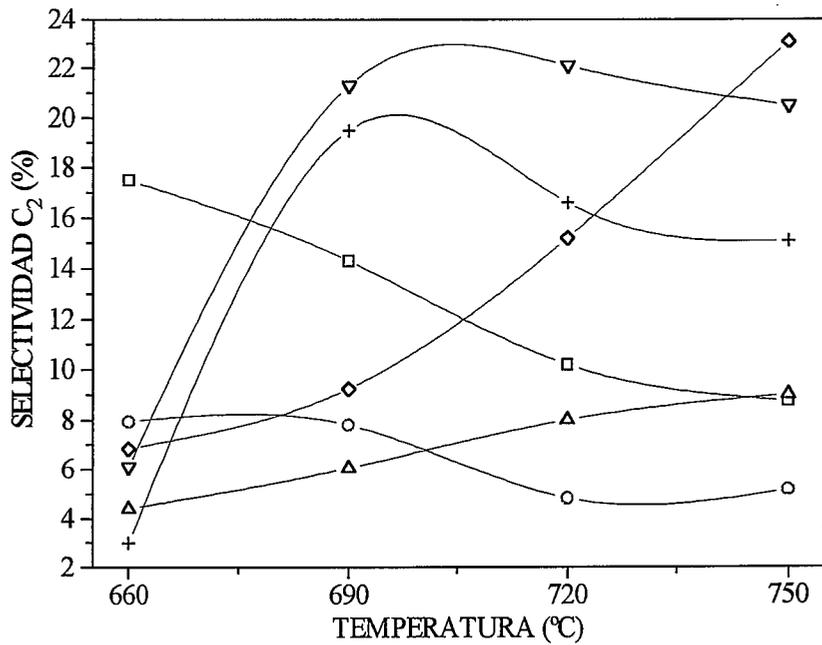


Figura III.4. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.3.

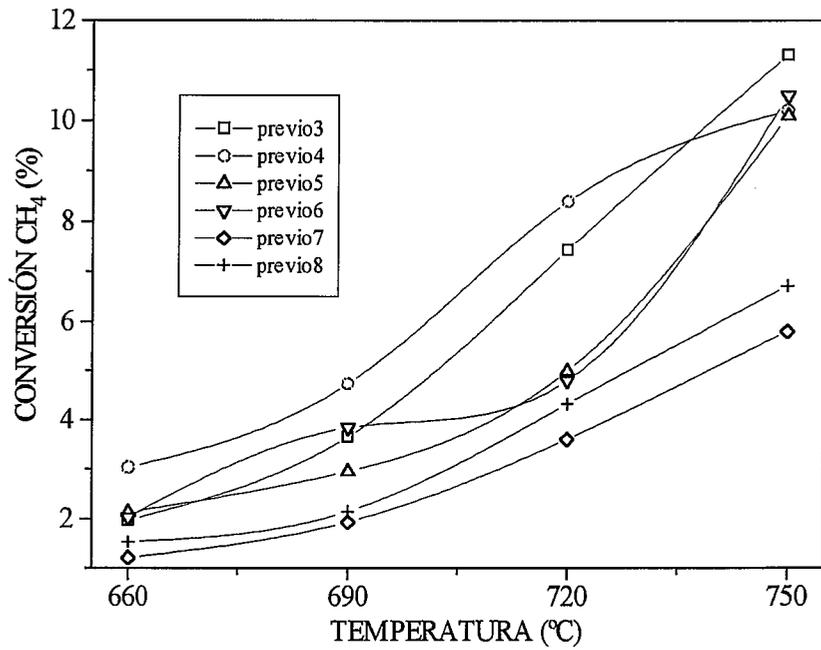


Figura III.5. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos de la tabla III.3. F= 500 cm³/min, CH₄/O₃= 3.

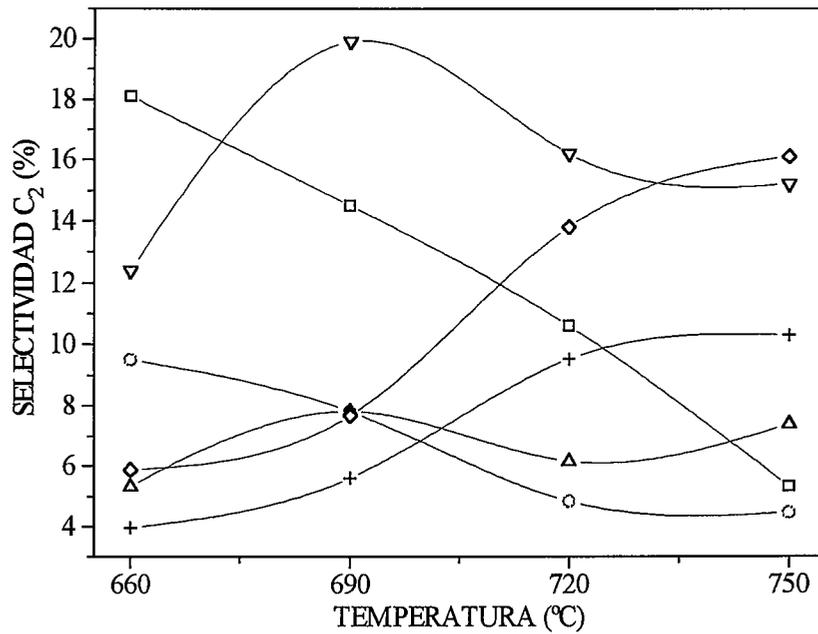


Figura III.6. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.5.

Puede verse en la figura III.3 que con un aumento de la temperatura nominal de 90 °C la conversión crece, en general para todos los experimentos, desde menos del 4 % hasta casi el 14 %, lo que confirma que la temperatura es la variable de mayor influencia.

Comparando los experimentos “previo3” y “previo4” de las figuras III.3 y III.5, se observa el efecto de introducir más sílice en la membrana. Puede concluirse que la deposición suplementaria de sílice incrementa la actividad de la membrana, debido a que dicha sílice aumenta el área específica, como ya se vio en el apartado II.4.2.

Por otro lado, si se comparan los resultados obtenidos con membranas hechas a partir de los tubos “ZrO₂, 20 nm”, “Al₂O₃, 12000 nm” y “Al₂O₃, 200 nm” con igual pretratamiento, es decir “previo4”, “previo5” y “previo6”, se observa que la capa fina de ZrO₂ confiere a la membrana algo más de actividad. También se puede afirmar que calcinar 72 horas (“previo6”) en vez de 6 horas (“previo4” y “previo5”) no supone una variación significativa en la conversión de CH₄, aunque sí en la selectividad a hidrocarburos (figuras III.4 y III.6) que es mayor que en los otros dos experimentos.

En los experimentos en los que se ha reducido la permeabilidad de la pared porosa a base de esmalte (“previo7” y “previo8”) no se aprecia una disminución significativa de la conversión de CH₄, aunque los valores son menores que la media de las otras membranas. La selectividad es algo más alta, probablemente afectada por la menor conversión. De cualquier modo, esta técnica casi no ha sido empleada en este trabajo en lugar de la técnica sol-gel, debido tanto a cuestiones de reproducibilidad entre distintas membranas, como a que no asegura una deposición uniforme de material en la superficie externa de la membrana y, por tanto, una homogénea distribución del flujo de permeación en un mismo experimento.

III.4. Actividad de las membranas impregnadas con Li.

El objetivo principal de la impregnación con Li es aminorar la acidez de la alúmina. También tiene el efecto adicional, y beneficioso para los fines perseguidos, de acelerar el envejecimiento de la sílice, reduciendo su área específica. En la tabla III.4 se presentan los experimentos en blanco realizados con membranas impregnadas con Li.

Comparando las curvas de los experimentos “previo10” y “previo11” de las figuras III.7 y III.8 se comprueba que duplicar el tratamiento de impregnación con Li no tiene efecto alguno ni en la conversión ni en la selectividad sobre membranas de ZrO₂. El máximo valor de selectividad que se alcanza en la figura III.8 es del 16 %, que corresponde a la membrana de Al₂O₃ (“previo9”). Con esta membrana a 750 °C se

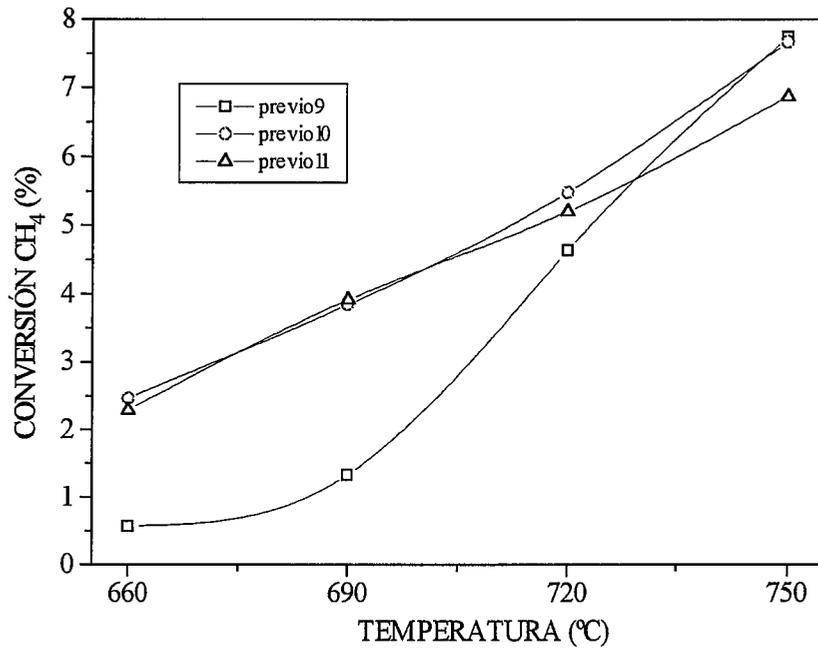


Figura III.7. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos de la tabla III.4. F= 350 cm³/min, CH₄/O₃= 3.

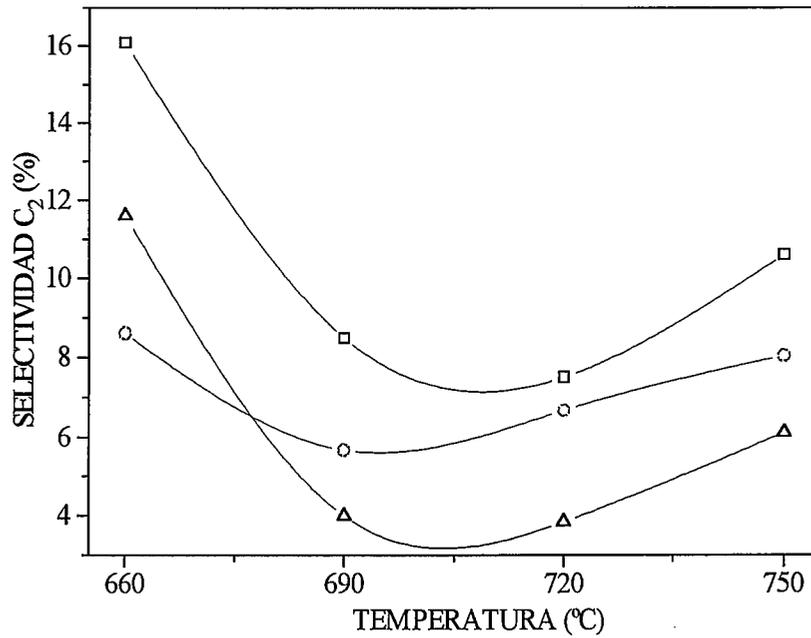


Figura III.8. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.7.

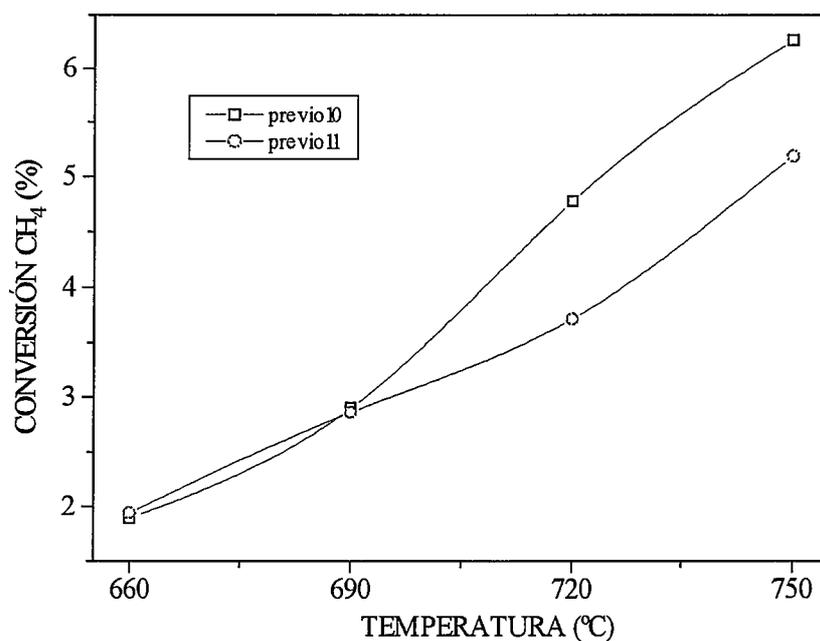


Figura III.9. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos “previo10 “ y “previo11” de la tabla III.4. F= 500 cm³/min, CH₄/O₃= 3.

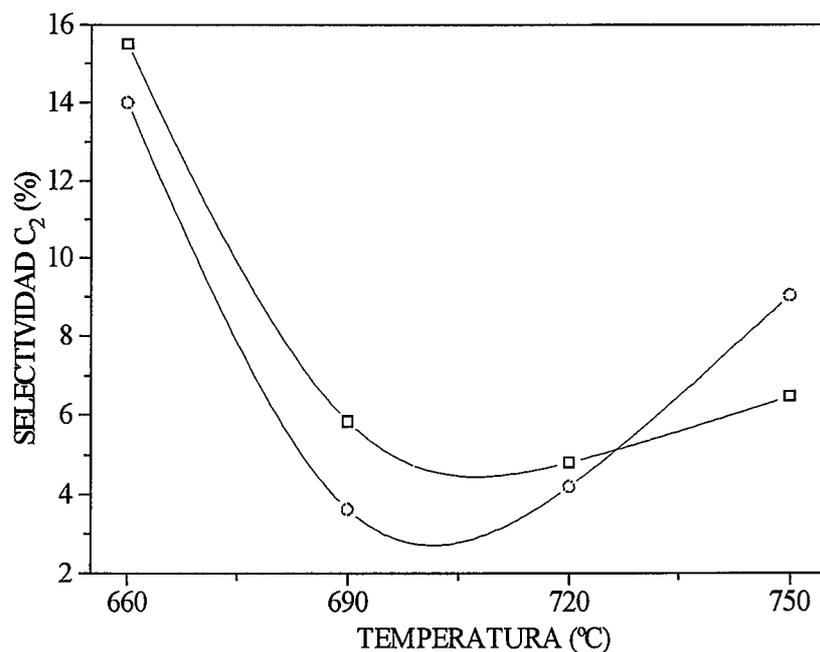


Figura III.10. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.9.

obtienen resultados similares a los obtenidos con otras membranas. Sin embargo, a temperaturas inferiores da mejor resultado, es decir, una conversión de CH₄ menor.

Tabla III.4. Experimentos realizados con membranas impregnadas con Li.

Experimento	Reactor	Tubo	Pretratamiento	ΔP_{O_2} (bar)
previo9	RMCA	Al ₂ O ₃ , 200 nm	3 sol, 1 Li (i)	1.76-2.06
previo10	“	ZrO ₂ , 20 nm	3 sol, 1 Li	0.64-0.98
previo11	“	“	3 sol, 2 Li	0.61-0.96

(i) Utilizada previamente en diversos experimentos de A.O.M. con el catalizador Li/MgO, por lo que no se descarta la posibilidad de una mayor incorporación de elemento alcalino, proveniente del propio catalizador. Por otra parte, los gradientes de presión para la permeación son mayores debido a que se ha ido cerrando con el uso (ensuciamiento, sinterización...).

El resultado de trabajar con una membrana de baja área específica ya se ha visto en el apartado anterior, en las membranas tratadas con esmalte, “previo7” y “previo8”. En estas membranas se han sustituido dos tratamientos de deposición con sílice por otros de esmaltado, con lo que se consigue reducir el flujo con menores incrementos de superficie específica. Como consecuencia, las conversiones de CH₄ son menores que las de los experimentos “previo3” a “previo6” a temperaturas bajas, y se tienden a igualar a temperaturas altas. Este comportamiento es también el que se observa en el experimento “previo9” con respecto a los otros experimentos de la tabla III.4.

Por último, si se presta atención a los máximos valores de conversión de este apartado (hasta el 8 %) y a los del apartado anterior (hasta casi el 14 %, para flujo total de 350 cm³/min) se puede concluir que la impregnación con Li es efectiva para reducir la actividad de la membrana.

III.5. Actividad de las membranas impregnadas con Na.

En la tabla III.5 se recogen los experimentos que se comparan en este apartado. En este caso, ver las figuras III.11, III.12, III.13 y III.14, el “previo12” proporciona las menores actividades (figuras III.11 y III.13). Esto parece indicar que el envejecimiento en condiciones de reacción (“previo12”) es efectivo para reducir las conversiones alcanzadas sobre la membrana, como ya se vio al examinar el experimento “previo9”. Es

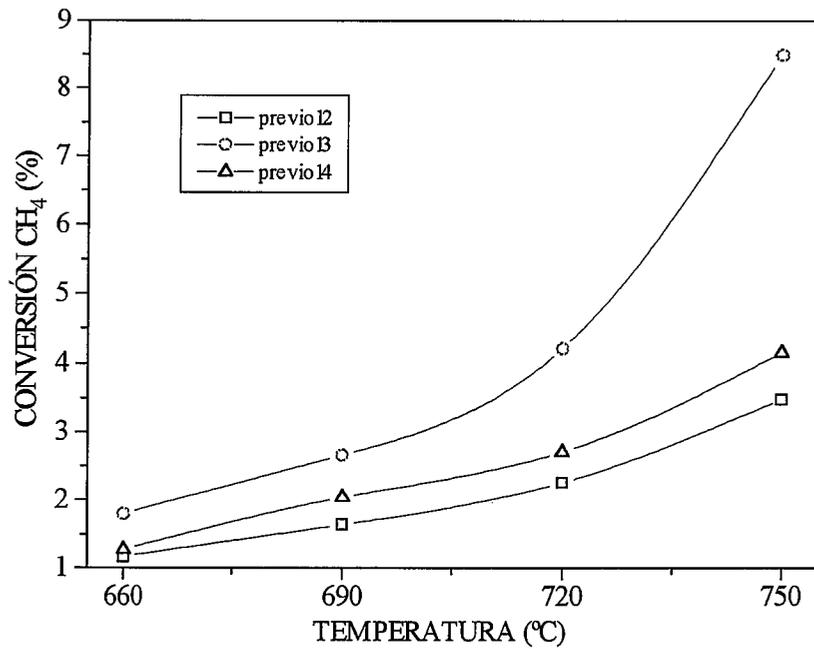


Figura III.11. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos de la tabla III.5. F= 350 cm³/min, CH₄/O₂= 3.

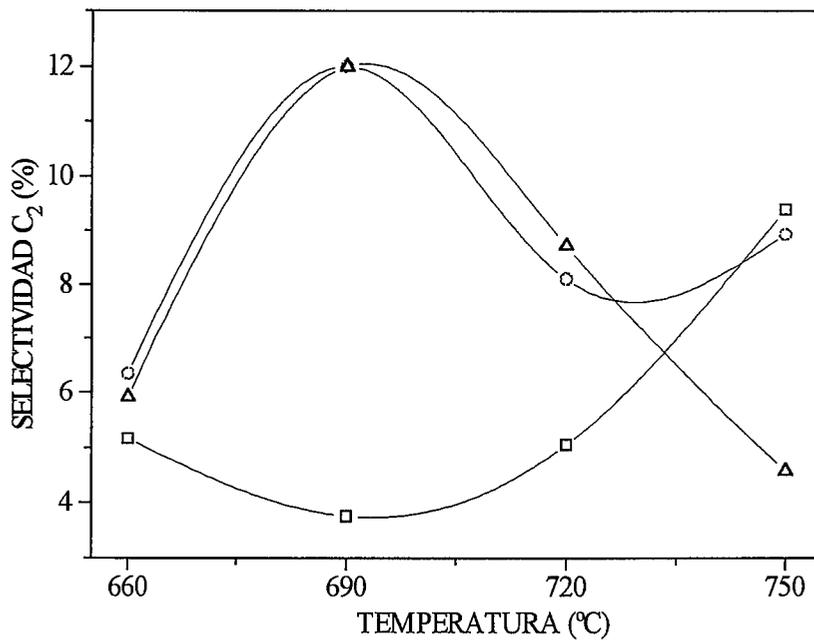


Figura III.12. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.11.

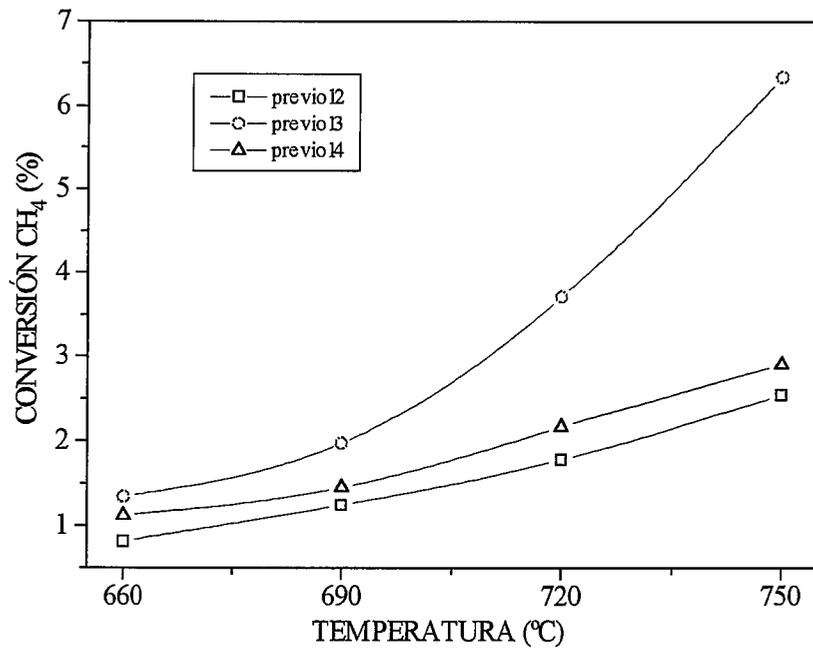


Figura III.13. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos de la tabla III.5. F= 500 cm³/min, CH₄/O₂= 3.

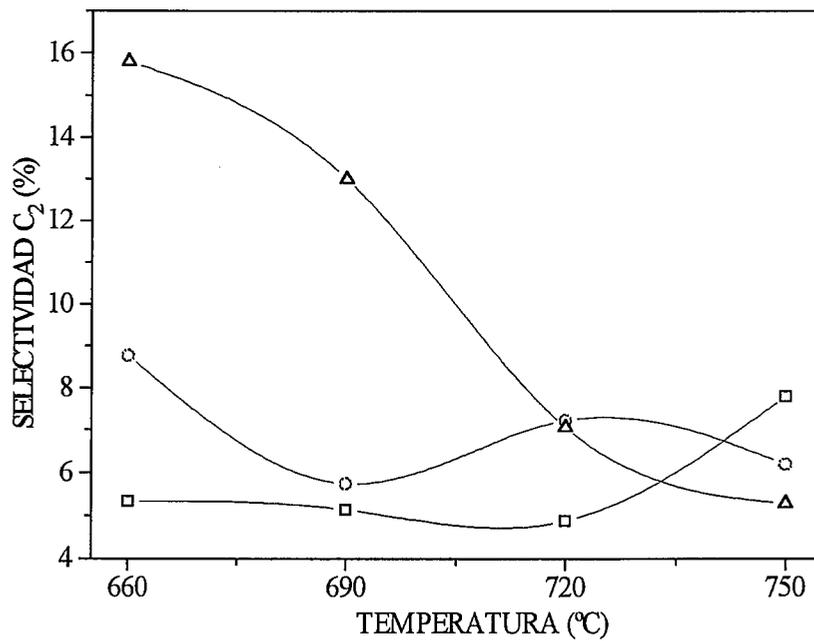


Figura III.14. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.13.

preciso tener en cuenta que la atmósfera de reacción de A.O.M. contiene, entre otros gases, vapor de agua lo que puede aumentar la velocidad de sinterización de la membrana.

Comparando la conversión alcanzada en los experimentos “previo12” y “previo14”, se observa que hay una diferencia notable, que sólo puede ser debida a la sinterización provocada por la adición de sodio que se manifiesta después de una larga calcinación de 72 horas. Por otra parte, el “previo14” está hecho con una membrana muy “cerrada”, si se atiende a los valores de ΔP_{O_2} , entre 4.35 y 5.80 bar; podría pensarse que en este caso el O_2 tiene disponibles menos poros, o bien poros de menor tamaño, para su paso por la membrana, con lo que el tiempo de residencia del gas en ellos sería muy pequeño. Esto podría ser también un factor contribuyente al descenso de conversión observado, que habría bajado a menos del 5 %, menor que el 8 % del apartado anterior.

Tabla III.5. Experimentos realizados con membranas impregnadas con Na.

Experimento	Reactor	Tubo	Pretratamiento	ΔP_{O_2} (bar)
previo12	RMCA	Al_2O_3 , 200 nm	3 sol, 1 Li, 1 Na (i)	0.77-0.98
previo13	“	ZrO_2 , 20 nm	3 sol, 2 Li, 1 Na	0.18-0.27
previo14	“	“	3 sol, Na (ii)	4.35-5.80

(i) Membrana impregnada con Na después de haber sido utilizada durante unas 50 horas en experimentos con el catalizador Li/MgO, por lo que no se descarta mayor incorporación de elemento alcalino proveniente del propio catalizador.

(ii) Calcinación final de 72 horas a 800 °C.

III.6. Actividad de los reactores convencionales.

En este apartado se va a poner de manifiesto que, en los experimentos con el reactor vacío, la existencia de una pared porosa, en cuyas inmediaciones se ponen en contacto el CH_4 y el O_2 , supone una desventaja importante respecto a un experimento análogo en el que se realiza un premezclado de ambos gases. En la tabla III.6 se presentan los experimentos que se van a comparar. A excepción de las conversiones de CH_4 del “previo15” (con tubo de alúmina no poroso), todas las demás conversiones de la figura III.15 pueden compararse con las respectivas conversiones obtenidas con el mismo tubo, pero haciendo pasar el O_2 a través de la membrana (comparar “previo16” vs.

“previo10”, “previo17” vs. “previo11” y “previo18” vs. “previo12”). Siempre la conversión es mayor en este último caso.

Tabla III.6. Experimentos realizados con distintos reactores convencionales.

Experimento	Reactor	Tubo	Pretratamiento	ΔP_{O_2} (bar)
previo15	RCAA	C610 (Schunk)	-	-
previo16 (i)	RCPA	ZrO ₂ , 20 nm	3 sol, 1 Li	-
previo17 (ii)	“	“	3 sol, 2 Li	-
previo18 (iii)	“	Al ₂ O ₃ , 200 nm	3 sol, 1 Li, 1 Na	-

- (i) Todo igual que en el experimento “previo10”, pero coalimentando el CH₄ y el O₂.
(ii) Todo igual que en el experimento “previo11”, pero coalimentando el CH₄ y el O₂.
(iii) Todo igual que en el experimento “previo12”, pero coalimentando el CH₄ y el O₂. La membrana fue impregnada con Na después de haber servido como reactor en diversos experimentos de A.O.M.

Los resultados anteriores sugieren que, cuando el O₂ se hace permear a través de la pared porosa, la mayor parte de la reacción tiene lugar en la región inmediata a la membrana (o incluso en parte del volumen de poros próximos a la superficie interna del tubo). Las propiedades catalíticas desfavorables del tubo ocasionan de esta manera los aumentos de conversión y las disminuciones de selectividad ya expuestos. Por otro lado, la situación en los experimentos con permeación también es desfavorable (en cuanto a que se produce una mayor conversión de CH₄) desde el punto de vista del tiempo de contacto, que aumenta cuando el O₂ se introduce a lo largo de todo el tubo en lugar de hacerlo desde su comienzo.

Por el contrario, en el experimento “previo15”, realizado con un tubo de alúmina no porosa, está claro que no ha habido la combustión casi total que se observa en los otros. Es decir, los dos gases reaccionantes no han interactuado con la alúmina, que en este caso carece de área específica en la que convertir los radicales libres, generados en la fase gas, en CO_x, o en la que quemar incluso los productos de acoplamiento (C₂).

Se puede afirmar que la actividad y selectividad que se representan en las figuras III.15 y III.16 para el experimento “previo15” corresponden casi en su totalidad a la de la fase gas, existente en los 3.3 cm³ de volumen vacío que tiene el reactor RCAA. En todos los otros experimentos realizados con, en la práctica, igual volumen se debería

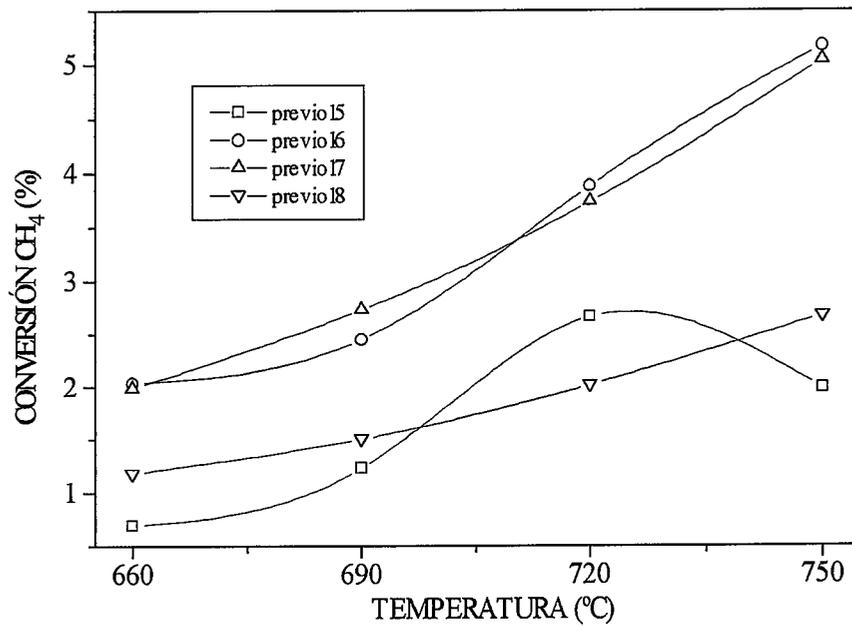


Figura III.15. Variación de la conversión de CH₄ con la temperatura nominal para los experimentos de la tabla III.6. F= 350 cm³/min, CH₄/O₂= 3.

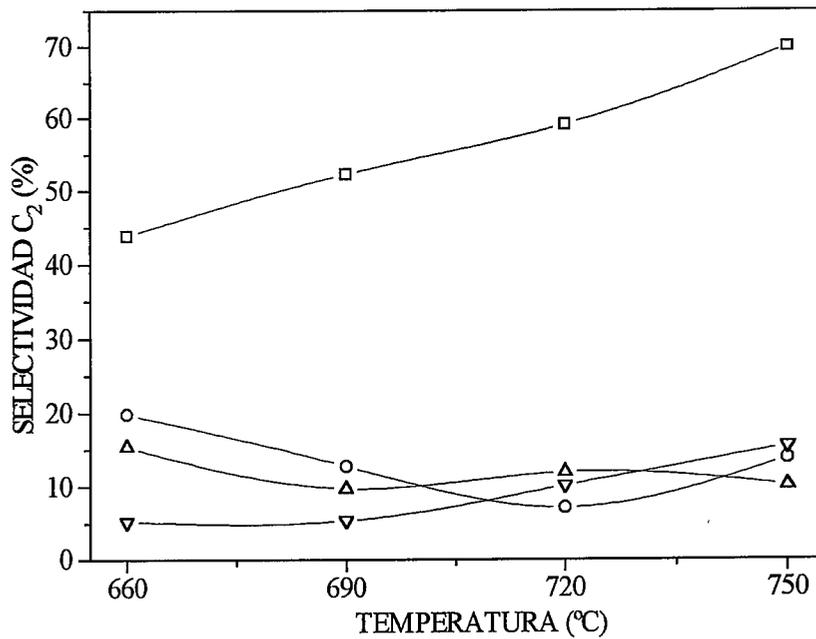


Figura III.16. Variación de la selectividad a C₂. Iguales condiciones y leyenda que en la figura III.15.

observar al menos este nivel de conversión. El exceso sobre este nivel puede atribuirse a las características específicas del tubo o membrana. Así mismo, en los experimentos llevados a cabo en reactores vacíos con tubos porosos la combustión en la superficie, o en parte del interior de la membrana, es la responsable de que apenas se detecten productos de acoplamiento.

III.7. Comparación de los resultados obtenidos con los distintos tipos de reactores en experimentos en blanco. Condiciones óptimas de operación.

En este trabajo se plantea el uso de una membrana cerámica para distribuir O_2 a un reactor catalítico de lecho fijo. En el capítulo I se ha explicado por qué se considera que este sistema puede ser útil en la reacción de A.O.M.: existen datos cinéticos, reproducidos en distintos catalizadores, que demuestran la ventaja de una alimentación gradual del O_2 al reactor.

El uso de una membrana porosa permite la introducción del O_2 paulatina y continuamente a lo largo del lecho de catalizador. Sin embargo, como se ha puesto de manifiesto a lo largo de este capítulo, también puede ejercer una influencia negativa sobre el rendimiento a los productos deseados. Los resultados obtenidos con reactores vacíos (en los que la conversión observada proviene de reacciones en fase gas y en la membrana), muestran que pueden obtenerse con facilidad altas conversiones de CH_4 con bajas selectividades (por ejemplo, $X_{CH_4} = 13.2\%$, $S_{C_2} = 5.2$ para el experimento "previo4" en las figuras III.3 y III.4). Esta contribución negativa puede bastar para contrarrestar cualquier mejora introducida por la variación del modo de contacto entre el CH_4 y el O_2 .

A la hora de utilizar un tubo cerámico como distribuidor de O_2 se requiere que:

- (1) Cualquier reacción sobre el tubo transcurra con una selectividad lo suficiente alta.
- (2) Si lo anterior no es posible, la contribución de la membrana debe minimizarse.

En la tabla III.7 se muestran los resultados extremos (máxima y mínima conversión, respectivamente), obtenidos con cada tipo de tubo cerámico. En todos los casos, las selectividades son bajas para el nivel de conversión en el que fueron obtenidas, si se comparan con las que pueden obtenerse en los reactores catalíticos de A.O.M. Por tanto, las contribuciones pueden considerarse como negativas, y, de acuerdo con lo expuesto, el objetivo debe ser obtener la mínima conversión posible en la membrana.

Desde este punto de vista, los datos de la tabla III.7 permiten realizar las siguientes observaciones:

- a) La conversión sobre la membrana es mínima cuando se utilizan membranas no porosas. Sin embargo, esto no permite realizar la distribución de O_2 al lecho catalítico.
- b) Entre las membranas porosas la reacción sobre la membrana se minimiza:
- b1. A flujos altos/tiempos de contacto cortos (ver también la figura III.1).
- b2. A temperaturas bajas, aunque existe el inconveniente de que las selectividades a estas temperaturas son bajas también.
- b3. Sobre membranas dopadas con metales alcalinos y con preferencia envejecidas, ya sea en reacción o mediante un tratamiento térmico severo.

Tabla III.7. Resultados correspondientes a las conversiones máxima y mínima con cada tipo de reactor.

Tipo de reactor	Modo de operación	Experimento	X_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Observaciones
Membranas sin dopantes alcalinos	RMCA	previo4	13.4	5.2	T= 750 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol
		previo7	1.2	5.9	T= 660 °C, 500 cm ³ /min, 1 sol, 1 esm
	RCAA	previo15	0.58	50.9	T= 720 °C, 350 cm ³ /min, mem. no porosa
		previo15	3.0	55.2	T= 660 °C, 350 cm ³ /min, mem. no porosa
Membranas dopadas con Li	RMCA	previo10	7.7	8.1	T= 750 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol, 1 Li
		previo9	0.56	13.0	T= 660 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol, 1 Li, usada
	RCPA	previo16	5.2	13.9	T= 750 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol, 1 Li
		previo17	1.6	14.2	T= 660 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol, 2 Li
Membranas dopadas con Na	RMCA	previo13	8.5	8.9	T= 750 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol, 2 Li, 1 Na
		previo12	0.81	5.3	T= 660 °C, 500 cm ³ /min, 3 sol, 1 Li, 1Na, usada
	RCPA	previo18	2.7	15.5	T= 750 °C, 350 cm ³ /min, 3 sol, 1 Li, 1 Na
		previo18	1.0	6.0	T= 660 °C, 500 cm ³ /min, 3 sol, 1 Li, 1 Na

Por último, la conversión sobre la membrana también se reduce utilizando relaciones CH_4/O_2 más altas, como se observa en los resultados presentados en la tabla III.8, donde incluso a 720 °C la conversión de CH_4 se mantiene en torno al 3 % si se usan relaciones CH_4/O_2 de 5.7 o superiores.

Tabla III.8. Efecto de la variación de la relación CH_4/O_2 y de la temperatura en el reactor vacío, $F= 350 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Experimento	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)											
	660			690			720			750		
	CH_4/O_2			CH_4/O_2			CH_4/O_2			CH_4/O_2		
	5.7	4	3	5.7	4	3	5.7	4	3	5.7	4	3
Conversión de CH_4 (%)												
previo3-b (i)	1.98	1.91	2.34	2.83	3.15	4.54	4.53	5.97	7.50	7.04	9.40	11.5
previo4-b	3.20	3.31	3.80	3.79	4.70	6.15	5.72	7.85	9.00	7.93	10.6	13.4
previo5-b	2.90	2.97	2.86	3.41	3.61	3.72	4.73	5.80	7.28	4.99	7.37	9.13
previo9-b	0.56	0.63	0.57	0.75	1.59	1.33	3.19	3.88	4.63	5.97	7.17	7.74
previo15-b	0.58	0.71	0.69	0.96	1.05	1.23	2.20	2.45	2.66	1.63	1.83	1.99

(i) La letra “b” hace referencia a que se ha utilizado el mismo tubo cerámico y el mismo reactor que en el experimento que se indica.

III.8. Cinética de la reacción sobre la la membrana.

Para poder realizar la simulación y optimación del funcionamiento de un reactor catalítico con un distribuidor cerámico de O_2 se requiere conocer, al menos de forma aproximada, la contribución de la membrana a la reacción total. Con este fin, se han obtenido las ecuaciones cinéticas empíricas de diversas membranas utilizadas en este trabajo.

En la figura III.17 se muestran los resultados, representados frente al flujo total, del experimento “previo1” que se han desglosado en producciones, en $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$, de CO_x y de C_{2+} . Se puede observar que, para un valor de $\text{CH}_4/\text{O}_2= 3$ y $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura, tales producciones permanecen aproximadamente invariantes frente al flujo o, lo que es igual, frente al tiempo de residencia. En la figura III.17 se han representado los valores netos de generación de hidrocarburos y de óxidos de carbono. El hecho de que sean constantes significa que, cualquiera que sea el flujo utilizado, siempre se consume en la membrana la misma cantidad de CH_4 . La constancia en el número de moles de CH_4 reaccionados originará una disminución en la conversión observada al aumentar el flujo total al reactor. Puesto que la reacción sobre la membrana tiene baja selectividad, de cara a la realización de experimentos con catalizador, será conveniente usar flujos elevados y obtener conversiones altas para que los productos de combustión, generados en las inmediaciones de la membrana, tengan poca importancia frente a los de acoplamiento formados en la superficie del catalizador. Esto no quiere decir que sólo se produce

oxidación total en la membrana, también ocurre en el catalizador y en la fase gas, pero en menores proporciones.

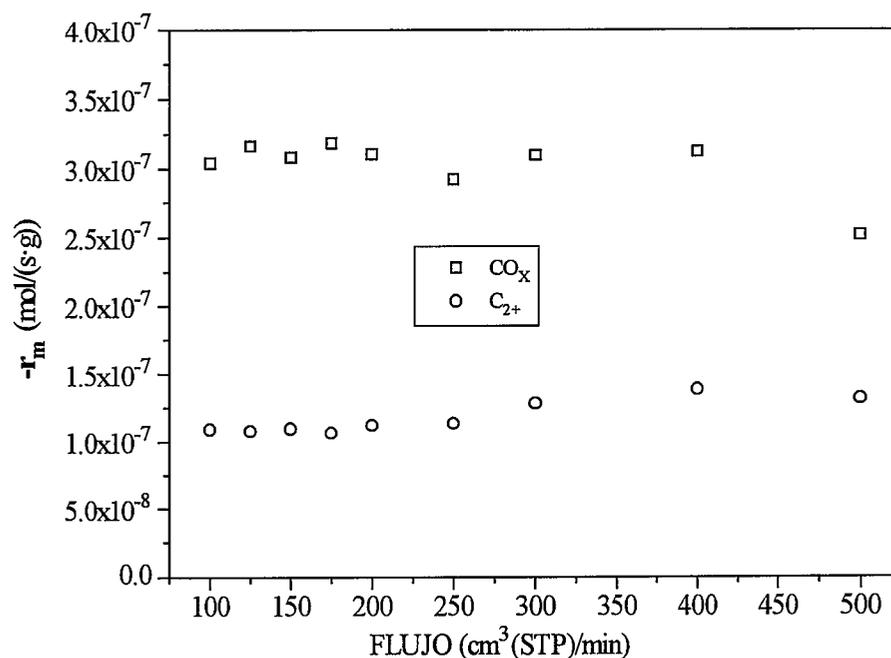


Figura III.17. Producciones de CO_x y C₂₊ para el experimento “previo1”, T= 750 °C, CH₄/O₂= 3.

La tabla III.9 muestra los resultados obtenidos al variar la relación CH₄/O₂ en las condiciones de los experimentos “previo9” o “previo9-b”. Puede observarse alguna dispersión en los datos y, en todo caso, poca variación en las producciones de CO_x y de C₂₊ al modificar la relación CH₄/O₂. Las variaciones en las producciones de CO_x y de C₂₊ son mucho menos importantes al pasar de una relación CH₄/O₂ a otra que al variar la temperatura. En definitiva, se concluye de todo esto que la cantidad de CH₄ convertido a CO_x y C₂₊ depende muy poco de las presiones parciales de CH₄ y de O₂. Este comportamiento es lógico si se tiene en cuenta que, cualquiera que sea la relación CH₄/O₂, sobre la membrana están entrando en contacto el CH₄ alimentado al tubo y el O₂ permeado. Debido a las altas velocidades de reacción involucradas, antes de que la mezcla se haya verificado es probable que ya la reacción de una parte del CH₄ haya ocurrido.

En la figuras III.18 a III.23 se representan las velocidades de producción de CO_x y de C₂₊ para seis membranas distintas (experimentos “previo9”, “previo12” y varios experimentos realizados con el mismo tubo sometido a sucesivos tratamientos:

“previo6”, “previo10”, “previo11” y “previo13”) frente a la temperatura media (calculada como quedó explicado en el capítulo anterior) en °K. Las líneas que aparecen en la figura III.18 son la representación del ajuste a una ecuación del tipo:

$$-r_m = k_{1000^\circ\text{K}} * e^{\left(\frac{-E_a}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1000}\right)\right)} \quad (\text{III.1})$$

Donde $-r_m$ es la velocidad de producción de CO_x y de C_{2+} en $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$, $k_{1000^\circ\text{K}}$ dicha velocidad a 1000°K en las mismas unidades, E_a la energía de activación en kJ/mol , y T la temperatura en $^\circ\text{K}$. Se observa en dichas figuras una buena concordancia entre los valores experimentales y los ajustes a la ecuación III.1. En la tabla III.9 se dan los valores de $k_{1000^\circ\text{K}}$ y de E_a para los seis experimentos que se acaban de citar.

Tabla III.9. Efecto de la relación CH_4/O_2 en los resultados del experimento “previo9”
Flujo total= $350 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Temperatura	CH_4/O_2	CO_x , $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$	C_{2+} , $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$
660 °C	5.7	$6.01 \cdot 10^{-8}$	$5.57 \cdot 10^{-9}$ (i)
660 °C	4	$5.57 \cdot 10^{-8}$	
660 °C	3	$5.09 \cdot 10^{-8}$	
660 °C	2.3	$6.12 \cdot 10^{-8}$	
690 °C	5.7	$8.78 \cdot 10^{-8}$	$5.57 \cdot 10^{-9}$ (i)
690 °C	4	$1.69 \cdot 10^{-7}$	
690 °C	3	$1.29 \cdot 10^{-7}$	
690 °C	2.3	$1.41 \cdot 10^{-7}$	
720 °C	5.7	$3.49 \cdot 10^{-7}$	$1.99 \cdot 10^{-8}$ (i)
720 °C	4	$4.03 \cdot 10^{-7}$	
720 °C	3	$4.55 \cdot 10^{-7}$	
720 °C	2.3	$5.53 \cdot 10^{-7}$	
750 °C	5.7	$6.57 \cdot 10^{-7}$	$4.10 \cdot 10^{-8}$ (i)
750 °C	4	$7.44 \cdot 10^{-7}$	
750 °C	3	$7.23 \cdot 10^{-7}$	
750 °C	2.3	$6.45 \cdot 10^{-7}$	

(i) Se toma el mismo valor para todas las relaciones CH_4/O_2 debido a que, como la cantidad de hidrocarburos que se genera es tan baja, la variación que se encuentra es del orden del error que se comete en el análisis por cromatografía de gases.

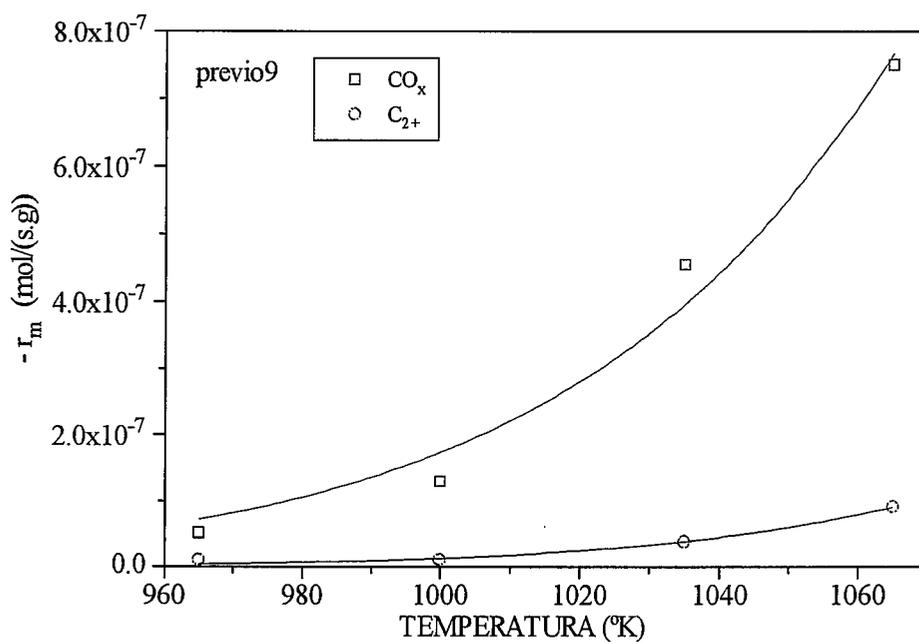


Figura III.18. Ajuste de los resultados del experimento “previo9” a la ecuación III.1.

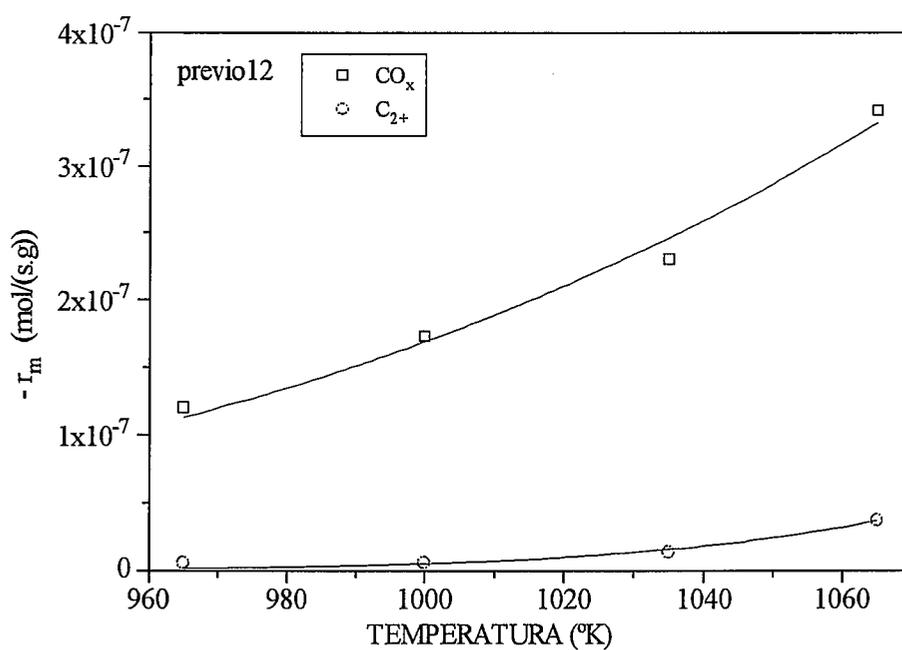


Figura III.19. Ajuste de los resultados del experimento “previo12” a la ecuación III.1.

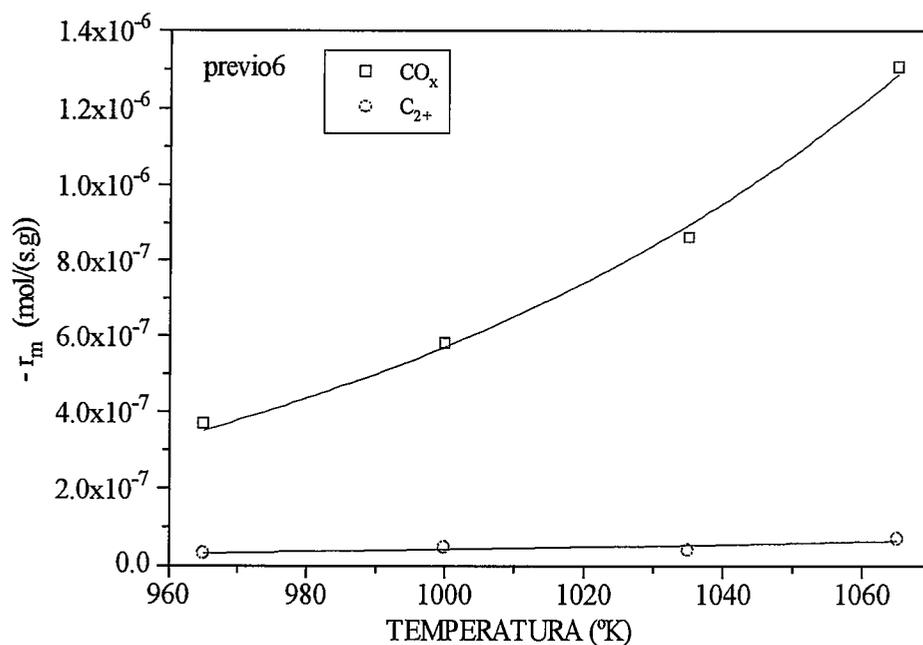


Figura III.20. Ajuste de los resultados del experimento “previo6” a la ecuación III.1

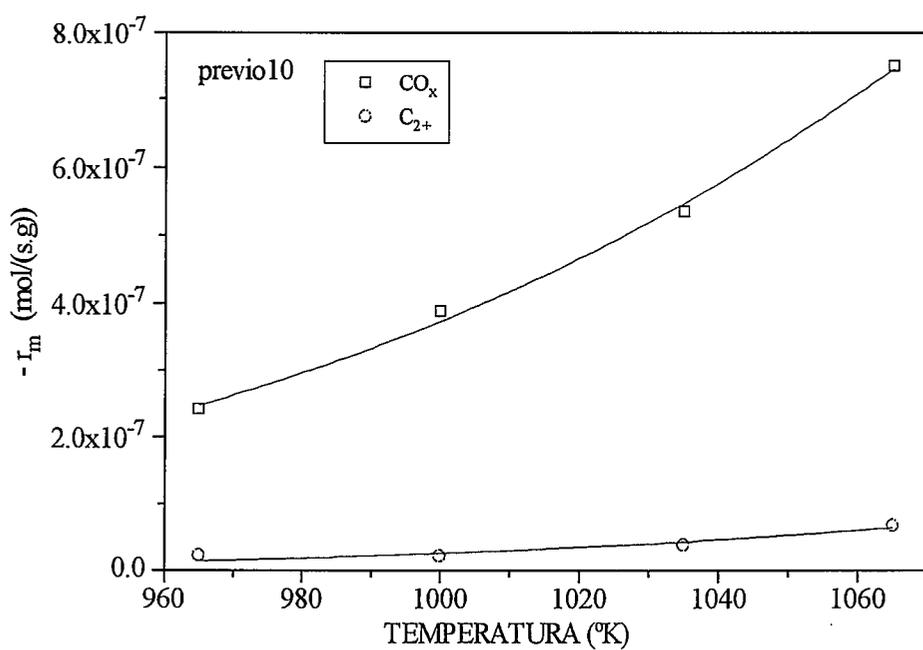


Figura III.21. Ajuste de los resultados del experimento “previo10” a la ecuación III.1

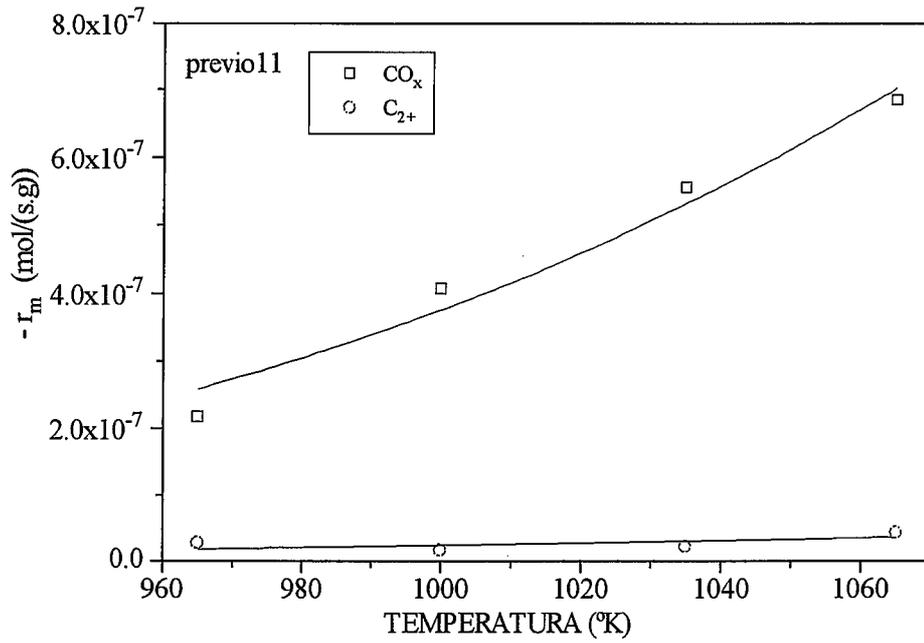


Figura III.22. Ajuste de los resultados del experimento “previo11” a la ecuación III.1

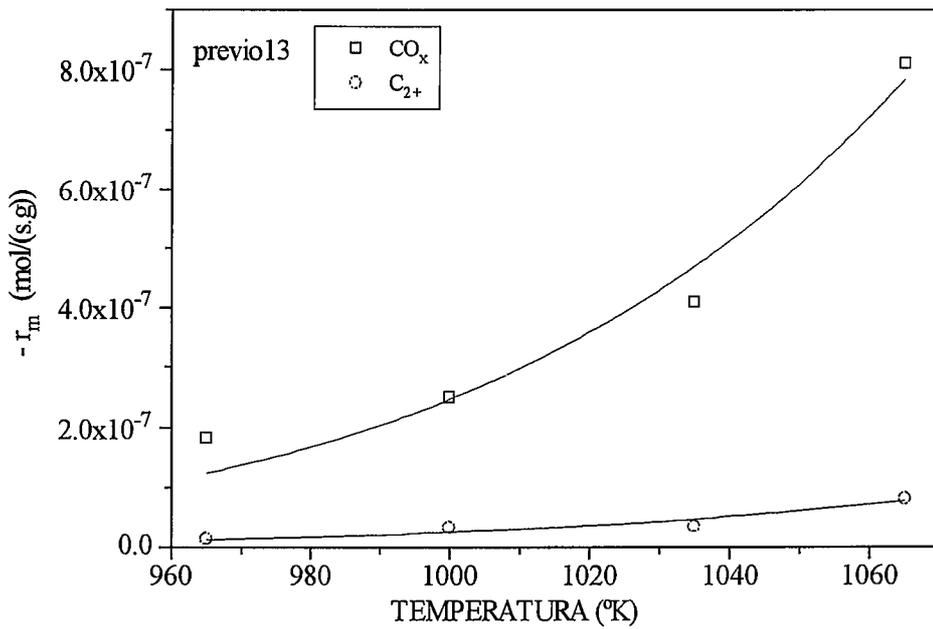


Figura III.23. Ajuste de los resultados del experimento “previo13” a la ecuación III.1

Los valores, en la tabla III.9 en letra negra, de $k_{1000\text{ °K}}$ de los “previo6” (3 sol), “previo10” (3sol, 1 Li), “previo11” (3 sol, 2 Li) y “previo13” (3 sol, 2 Li, 1 Na), como ya se ha dicho, están obtenidos para una misma membrana que ha padecido sucesivos pretratamientos, cada uno de los cuales ha logrado rebajar el valor anterior de dicha constante.

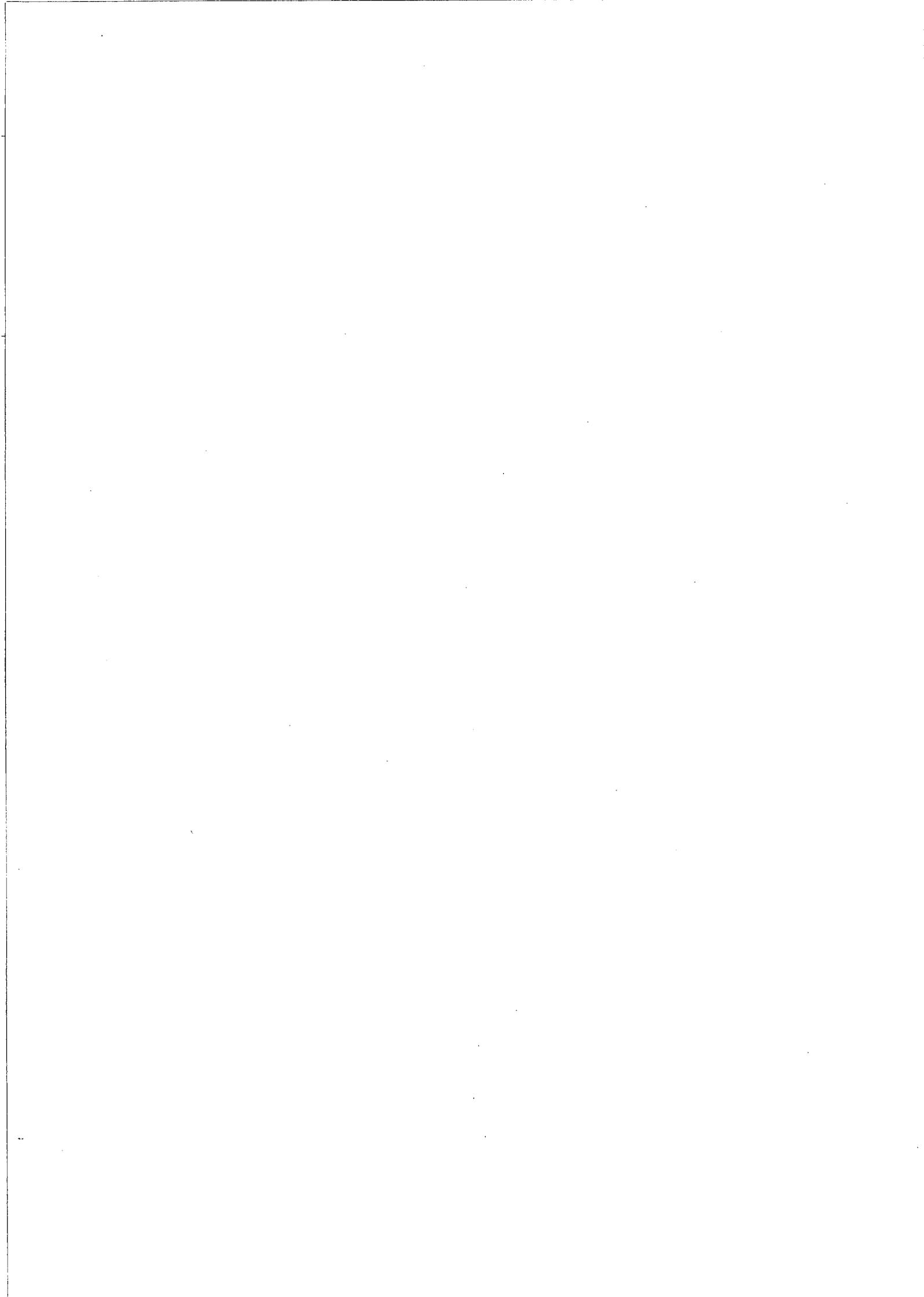
Tabla III.9. Parámetros de la ecuación III.1 para diversas membranas.

Experimento	$-r_{m, CO_x}$		$-r_{m, C2+}$	
	$k_{1000\text{ °K}}, \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$	$E_a, \text{ kJ/mol}$	$k_{1000\text{ °K}}, \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$	$E_a, \text{ kJ/mol}$
previo9	$1.735\cdot 10^{-7}$	203	$1.329\cdot 10^{-9}$	261
previo12	$1.690\cdot 10^{-7}$	92	$5.561\cdot 10^{-9}$	258
previo6	$5.702\cdot 10^{-7}$	111	$4.234\cdot 10^{-8}$	57
previo10	$3.731\cdot 10^{-7}$	94	$2.588\cdot 10^{-8}$	123
previo11	$3.757\cdot 10^{-7}$	85	$2.447\cdot 10^{-8}$	57
previo13	$2.467\cdot 10^{-7}$	158	$2.585\cdot 10^{-8}$	149

CAPÍTULO IV.

SELECCIÓN DE UN CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE A.O.M.

IV.1. Introducción. *IV.1.1. Comparación de catalizadores para el proceso de A.O.M.*
IV.1.2. Catalizadores de Li/MgO. **IV.2. Ensayos de catalizadores en reactor convencional.** *IV.2.1. Catalizadores basados en el Li/MgO.* *IV.2.2. Catalizadores del tipo A/B/MgO.* *IV.2.3. Catalizadores que contienen lantánidos y metales de transición.*
IV.3. Comparación entre los reactores de membrana y los reactores convencionales para los diversos catalizadores seleccionados. *IV.3.1. 3 % Li/MgO (A).* *IV.3.2. 3 % Li/MgO (B).* *IV.3.3. 3 % Li/0.33 % Sn/MgO (B).* *IV.3.4. 3 % Li/3 % Na/MgO.* *IV.3.5. 4 % Li/2 % La/MgO.* *IV.3.6. 50 % mol Na/Sm₂O₃.* *IV.3.7. Na/W/Mn/SiO₂.* **IV.4. Selección de un catalizador para el estudio de la reacción de A.O.M. en el reactor de membrana.**



IV. SELECCIÓN DE UN CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE A.O.M.

IV.1. Introducción.

En el capítulo anterior se han presentado los resultados de los experimentos en blanco llevados a cabo en el reactor de membrana, constituido por un tubo poroso comercial modificado en nuestro laboratorio. La actividad de este tubo crece fuertemente con la temperatura. Así, a temperaturas nominales de 660 °C es casi despreciable, mientras que a 750 °C es muy alta. En algunas condiciones la contribución de la membrana supone 15 puntos, en porcentaje de conversión de CH₄, con una selectividad a hidrocarburos del 30 % en el mejor de los casos.

El catalizador deseable sería aquél que fuese activo y selectivo a temperaturas más bien bajas, iguales o inferiores a 750 °C, temperatura que bien podría constituirse en el límite superior de operación del reactor de membrana. Por otra parte, a temperaturas altas es importante, como ya se vio, la reacción en fase gas, aunque siempre aparecerá enmascarada por la actividad de las membranas cerámicas utilizadas en este trabajo.

Una breve revisión de algunos resultados obtenidos por otros investigadores servirá para justificar la elección inicial de los catalizadores probados en nuestros experimentos. Se expondrán los resultados de estas pruebas, realizadas en reactores convencionales, de las que saldrá un grupo menos numeroso de catalizadores. Éstos serán ensayados en el reactor de membrana y a partir de los resultados obtenidos se seleccionará uno, con el que se estudiará con más detalle el comportamiento del reactor de membrana.

IV.1.1. Comparación de catalizadores para el proceso de A.O.M.

Los autores que realizan una revisión (véanse Amenomiya y cols. (1990) y Maitra (1993)) sobre el tema de A.O.M., y que contrastan los valores de conversión de CH₄ y de selectividad a hidrocarburos obtenidos para diferentes catalizadores y por diferentes investigadores, suelen señalar las dificultades que hay a la hora de comparar dichos valores. Con el mismo catalizador, variando las condiciones y el modo de operación, se pueden obtener selectividades altas a hidrocarburos con conversiones bajas de CH₄, y viceversa. En especial, pueden obtenerse altos rendimientos a hidrocarburos si la alimentación de CH₄ y O₂ se diluye lo suficiente. Este método, que puede tener su justificación en el laboratorio, carece sin embargo de sentido en la práctica industrial, donde la dilución con inertes sería antieconómica.

En general, sin utilizar dilución, se puede encontrar el óptimo funcionamiento de un catalizador, su máximo rendimiento, a través de los siguientes pasos: trabajando con un tiempo de contacto entre el CH_4 y el O_2 lo suficientemente corto para que no tengan demasiada importancia las reacciones en fase gas y con las paredes del reactor y variando, para cada una de las temperaturas, el valor de la relación CH_4/O_2 de modo que se obtenga un amplio intervalo de conversiones de CH_4 .

Si se recurre a la dilución con algún inerte como He o N_2 (por ejemplo, utilizando como agente oxidante aire en vez de O_2 puro) puede reducirse la presión parcial de la mezcla reaccionante (CH_4+O_2) hasta el nivel deseado. Es sabido que el C_2H_6 reacciona con el O_2 más rápido que el CH_4 y que el C_2H_4 , aunque menos reactivo que el C_2H_6 , reacciona con el O_2 con una selectividad muy alta a productos de combustión, es decir, son los productos de acoplamiento los que se oxidan y producen la mayor parte de los óxidos de carbono. Al diluir disminuyen las posibilidades de encuentro entre los productos de reacción y el O_2 . Además, se puede conseguir una conversión de CH_4 alta al poder mantener unas relaciones CH_4/O_2 bajas dentro de la mezcla diluida. En algunos casos se diluye para alcanzar la isothermicidad del sistema, evitando la aparición de puntos calientes.

Tabla IV.1. Resultados de Otsuka (1987) con el catalizador NaCl (20 % mol)/ MnO_x . $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $W=0.40\text{ g}$, $F=100\text{ cm}^3/\text{min}$.

$P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2}$, atm	0.09	0.19	0.34	0.64	0.83	1.00
Conversión CH_4 (%)	46.8	46.1	41.5	38.9	36.1	32.0
Conversión O_2 (%)	99.4	98.8	99.5	92.9	97.4	97.6
Selectividad H. C. (%)	65.2	56.0	51.4	45.5	53.1	48.9
Rendimiento H. C. (%)	30.6	25.8	21.3	17.6	19.2	15.7

En la tabla IV.1 se muestran unos resultados obtenidos por Otsuka (1987) que ilustran el efecto de la dilución. El rendimiento a hidrocarburos se duplica, hasta llegar a ser del 30.6 %, cuando se pasa de alimentación sin dilución a que en la alimentación haya un 91 % de inerte; la conversión de O_2 casi no varía, siendo siempre muy elevada, y, sin embargo, la de CH_4 no deja de aumentar con la dilución. Esto se explica por la mejora de la selectividad que implica utilizar más CH_4 por cada mol de O_2 consumido, ya que hay más átomos de carbono en los productos de acoplamiento que en los de combustión.

Tabla IV.2. Resultados de A.O.M. obtenidos *sin dilución* por diferentes autores.

Catalizador (i)	CH ₄ /O ₂	T (°C)	W/F (g·s/cm ³)	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂+}	Referencia
3 % mol Li/MgO	3	820	0.012	16.7	54.6	56.0	Matsuura y cols., 1989a
Li/MgO, Mg:Li= 21	2	700	0.013	34.0	76.0	56.0	Matsuura y cols., 1989b
Li/MgO, Mg:Li= 1.7	10.6	860	0.16	15.0	99.0	81.0	Edwards y cols., 1990b
Li/MgO, Mg:Li= 8.3	7.85	875	0.16 (ii)	15.6	97.0	68.0	
Li/MgO, Mg:Li= 10	8	750	2054 h ⁻¹	20.0	-	79.0	Choudhary y cols., 1991
(5 % Li+5 % Na) mol/MgO	4	750	0.24	22.4	82.0	78.0	Ruckenstein y Khan, 1993a, b
(5 % Li + 5 % Cs) mol/MgO	4	750	0.24	22.8	85.0	81.0	
(5 % Na + 5 % Na) mol/MgO	4	750	0.24	23.8	85.0	83.0	
0.78 % mol Li/BaO /MgO, Mg:Ba= 4	19	850	0.052	10.0	100	86.0	Maitra, 1994
1.6 % mol Na/BaO /MgO, Mg:Ba= 4	19	850	0.052	10.0	100	86.0	
Óxidos de Li-Nd-Mg	1.5	730	0.72	62.0	-	51.0	Yun y cols., 1990
La/MgO, Mg:La= 10	4	850	0.015	17.7	98.9	74.5	Choudhary y cols., 1989
La/MgO, Mg:La= 10	4	850	0.015 (iii)	20.1	98.7	80.4	
12.5 % mol Li/ZnO	3	700	0.012	34.6	89.9	59.5	Doi y cols., 1988
Sm ₂ O ₃	4	850	0.033	24.0	94.0	48.9	Choudhary y Rane, 1991
La ₂ O ₃	4	850	0.033	24.8	93.6	55.5	
Sr/La ₂ O ₃ , La:Sr= 2	10	880	0.016	15.8	99.6	88.8	Mimoun y cols., 1989
50 % mol SrCO ₃ /La ₂ O ₃	10	880	0.016	15.4	99.6	77.8	Dubois y cols., 1991
20 % Sm ₂ O ₃ /NaAlO ₂	6	750	0.87	15.5	95.0	65.0	Hamid y Moyes, 1991
Ba ₂ Sb(La _{0.5} Bi _{0.5})O ₆	2	700	0.083	36.3	-	49.5	Battle y cols., 1992
75 % mol BaF ₂ -TiO ₂	4	750	15000 h ⁻¹	28.1	-	62.2	Zhou y cols., 1993a
33 % mol LaF ₃ -CeO ₂	3	500	15000 h ⁻¹	28.2	-	52.1	Zhou y cols., 1993b
3.5 % LiO ₂ /19.5 % PbO/Pr ₆ O ₁₁	7	750	0.25	18.0	99.0	70.0	Breault y cols., 1989
1.5NaCl·Mn ₃ O ₄ /SiC	2	780	1200 h ⁻¹	46.0	100	54.0	Wade, 1989
3NaCl·1.6Mn ₃ O ₄ ·10SiO ₂	2	750	1200 h ⁻¹	49.3	-	55.4	Diddans y cols., 1990

(i) Los porcentajes son en peso, de no ser así se señala que son en moles; "A:B" son relaciones atómicas. X_{CH₄} es la conversión de CH₄, X_{O₂} la conversión de O₂ y S_{C₂+} la selectividad total a hidrocarburos, todas en tanto por ciento.

(ii) Reactor de lecho fluidizado.

(iii) Reactor con alimentación de O₂ distribuida.

Este efecto de la dilución no sólo puede dar una idea errónea de la selectividad de un catalizador en cuestión, sino que también es una ventaja que no se podría trasladar a una posible planta industrial. Incluso si la dilución se realizase con el N₂ del aire (lo que implica una relación inerte/O₂ constante), Matherne y Culp (1990) han estimado que los costes que produce el reciclo de una corriente rica en N₂ (proveniente de utilizar aire como agente oxidante) son mayores que los derivados de la destilación del aire para obtener O₂ puro.

Tabla IV.3. Resultados de A.O.M. obtenidos *con dilución* de inerte por diferentes autores.

Catalizador (i)	CH ₄ :O ₂ :I	T (°C)	W/F (g·s/cm ³)	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂+}	Referencia
3 % Li/MgO	23:2:1	720	4.8	42.8	-	45.4	Ito y Lunsford, 1985
Li/MgO, Mg:Li= 4.8	3:1:4	770	5.5	59.0	-	53.0	Kolts y Lunsford, 1986
LiOH/MgO, Mg:Li= 2.3	2:1:62	750	1.3	11.0	-	94.0	Chan y Smith, 1990
LiCl/MgO, Mg:Li= 2.3	2:1:62	750	1.0	46.0	-	63.0	
4 % Li/2 % La/MgO	2:1:6.2	700	1360 h ⁻¹	23.0	-	98.0	Yingli y cols., 1988
4 % Li/2 % Ce/MgO	2:1:6.2	700	1360 h ⁻¹	25.0	-	98.4	
LiMg _{2.5} Zn ₃ Al _{0.25}	4.8:1:12	800	0.49	28.0	-	78.0	Bartek y cols., 1989
Li/Co/MgO, Mg:Li:La= 2.1:1:0.02	2.1:1: 4.5	800	0.52	22.0	-	97.0	Larkins y Nordin, 1988
Blanco	2.1:1:4.5	800	-	18.0	-	86.0	
Li _{1.5} Sr ₂ Ti	5:1:4	706	7.8	13.0	-	98.0	Kolts y Kimble, 1986a
CaCl ₂ ·10CaO	2:1:10	800	0.90	40.0	-	65.0	Shigapov y cols., 1988
Li/La ₂ O ₃ , La:Li= 1.2	4.2:1.3: 3.7	704	450 h ⁻¹	18.0	-	94.0	Kolts y Kimble, 1986b
LiCl·4MnO ₂	2:1:37	750	0.65	22.0	49.0	69.0	Otsuka y cols., 1986a
LiCl·4MnO ₂	2.5:1:46	760	0.65	34.0	-	82.0	Chu y Landis, 1990
NaCl·4MnO ₂	2:1:30	750	0.26	47.0	99.0	65.0	Otsuka y cols., 1986b
Li ₂ SO ₄ ·MnO _x /TiO ₂	2.5:1:2.5	800	3.6	37.0	-	82.0	Shen y cols., 1990
SrCe _{0.9} Yb _{0.1} O _{3.0}	2:1:12	750	0.79	56.0	-	40.0	Machida y Enyo, 1987
NaBi ₃ O ₄ Cl ₂	2:1:32	750	90	23.0	-	83.0	Ueda y Thomas, 1988
LiCl/Silicotitanato	2.5:1:46	760	0.65	50.0	-	89.0	Chu y Landis, 1990

(i) Las mismas indicaciones que para la tabla IV.I.

Otra fuente de discrepancia está en la comparación de resultados obtenidos a temperaturas que, en realidad, no son las mismas, al no ser isoterma el lecho de catalizador. Como el A.O.M es un proceso muy exotérmico, en determinados reactores

se pueden producir puntos calientes en los que gran parte de la reacción puede tener lugar. Kooch y cols. (1990) relacionan sus resultados, para el catalizador La_2O_3 , con la temperatura del punto más caliente de su reactor, para cada una de las condiciones estudiadas. En nuestro caso, como ya se ha indicado, las temperaturas medias en el reactor son 30 ó 40 °C mayores que las nominales (las existentes en los extremos del lecho de catalizador).

Por último, hay que tener en cuenta que en la mayoría de los casos se comparan catalizadores que no sólo han sido preparados por métodos distintos (coprecipitación, impregnación, sol-gel, etc.), sino que también han sido calcinados a temperaturas distintas y durante tiempos distintos, con lo que esto implica en las pérdidas de componentes volátiles y en los valores de área específica. En la tabla IV.2 se reúnen los resultados más significativos obtenidos *sin dilución* en el proceso de A.O.M. Y en la tabla IV.3 lo mismo pero *con dilución* de inerte.

IV.1.2. Catalizadores de Li/MgO.

El grupo más numeroso de catalizadores utilizado en el A.O.M. lo constituyen los formados por elementos alcalinos y compuestos de alcalino-térreos. En particular, los catalizadores de la familia del Li/MgO merecen un tratamiento específico por la relevancia que han tenido y tienen en la investigación sobre A.O.M. Los primeros trabajos publicados con el catalizador de MgO dopado con Li (Li/MgO) se deben Driscoll y cols. (1985) y a Ito y Lunsford (1985). En éste último trabajo se señalaba, al hablar del Li/MgO, que se trataba de un nuevo tipo de catalizador para la activación del CH_4 , sin iones o metales de transición que puedan cambiar de estado de oxidación.

Este catalizador a pesar de ser el más estudiado tiene serios problemas de estabilidad debido a la pérdida de Li. Por una parte, a la temperatura de operación el Li_2CO_3 (formado al reaccionar el Li, en el catalizador en forma de Li_2O , con el CO_2 , producto de la reacción de A.O.M.) es líquido y reacciona con el agua, formada también en la reacción, dando LiOH que en esas condiciones es volátil. Por otra parte, si las paredes de los reactores son de cuarzo, material en principio inerte, se produce el ataque químico del Li dando Li_2SiO_3 . Ambos procesos suponen separar Li de la superficie del MgO y, por tanto, una pérdida de centros activos. Slagtern y cols. (1992) han estudiado la corrosión que se puede producir cuando se utiliza este catalizador, dependiendo de la naturaleza de la pared del reactor; de entre los siguientes materiales: Al_2O_3 , Al_2SiO_5 , ZrO_2 y acero recubierto de Al_2O_3 sólo el primer material no se corroyó después de 150 horas de prueba a 700 °C.

El MgO también es capaz de activar al CH₄, pero con baja selectividad a hidrocarburos. Sin embargo, cuando se dopa con un alcalino (se han utilizado también lantánidos) se inhibe en gran parte la formación de óxidos de carbono. En cuanto a la cantidad de Li necesaria en el catalizador Li/MgO para alcanzar el máximo rendimiento a hidrocarburos hay algunas diferencias según se examinen unos u otros trabajos, como también las hay en las condiciones a las que se hace la etapa de calcinación. En dicha etapa se puede volatilizar y perder la mayor parte del Li. En la tabla IV.4. se dan valores ensayados de carga de Li y el óptimo observado por varios autores. La tabla IV.4 se completa con las condiciones del último tratamiento térmico a que se ha sometido al catalizador antes de utilizarlo en condiciones de reacción, que es importante en vista de lo que se acaba de reseñar con respecto a la volatilidad del Li.

Tabla IV.4. Diferentes cargas de Li ensayadas por diversos autores.

Cargas ensayadas (i)	Calcinación	Área específica (m ² /g) (ii)	Carga óptima	Referencia
4.8, 7, 13.5, 23	2.5 h, 450 °C	14.9 (4.8)	13.5 (iii)	Driscoll y cols., 1985
3.8, 5.3	6 h, 850 °C	1.0-2.0	5.3	Roos y cols., 1987
0.17, 0.53, 0.9, 1.9, 2.9	4 h, 740 °C	22.0-0.4	0.9	Matsuura y cols., 1989a
0.2, 2.0, 5.0	1 h, 450 °C	6.5-1.3	0.2	Hutchings y cols., 1990
0.66, 1.71, 2.47, 3.19	6 h, 850 °C	0.4 (3.1)	3.19	Korf y cols., 1988
0.17, 0.86, 1.7, 3.4	15 h, 750 °C	7.0 (1.7)	3.4	Ruckenstein y Khan, 1993b

(i) % en peso de Li sobre el total del catalizador.

(ii) Cuando sólo hay un valor se da entre paréntesis la carga de Li a la que corresponde.

(iii) En este caso las pruebas de actividad se hicieron a 500 °C.

Como puede verse en la tabla IV.4., en dos de los trabajos la carga óptima está en torno al 3 % en peso. Sin embargo, en el trabajo de Driscoll y cols. (1985) las pruebas de actividad se hicieron a 500 °C, temperatura muy por debajo de la del óptimo funcionamiento del Li/MgO, y en el de Hutchings y cols. (1990) el envejecimiento del catalizador, antes de ser usado en reacción, es casi nulo, con lo cual en la práctica existe la misma cantidad de Li en el catalizador antes y después del tratamiento térmico. La calcinación que hacen Matsuura y cols. (1989a) es más suave, lo que explica que el óptimo se obtenga a contenidos de Li menores. Por otra parte, Padró y cols. (1992) han observado que el rendimiento a hidrocarburos varía con el contenido de Li de modo distinto según el método utilizado para preparar el catalizador.

IV.2. Ensayos de catalizadores en reactor convencional.

A la vista de los resultados recogidos en la bibliografía, se ha preseleccionado una serie de grupos de catalizadores para ensayarlos en reactor convencional en una primera fase, y algunos en reactor de membrana en una segunda. Los catalizadores seleccionados son los siguientes:

- a) Catalizadores basados en el Li/MgO.
- b) Catalizadores del tipo A/B/MgO.
- c) Catalizadores que contienen lantánidos y metales de transición.

IV.2.1. Catalizadores basados en el Li/MgO.

En la tabla IV.5 se indican las condiciones de reacción utilizadas en los experimentos con los catalizadores cuyos resultados se muestran en las figuras IV.1 a IV.4. Estos catalizadores se prepararon por el método de impregnación descrito en el apartado II.6. Como se observa en la tabla IV.5, la mayor parte de los catalizadores de esta sección se preparará con contenidos iniciales de Li del 3 %, que era la carga óptima en otros estudios de la bibliografía (tabla IV.4). Como ya se ha indicado, el Li se pierde durante la reacción de A.O.M. En nuestro caso, después de 16 horas de calcinación, el contenido de Li en el catalizador cae del 3 al 2.1 % en peso.

La diferencia entre los catalizadores señalados con (A) y (B) está en que el MgO es de diferente marca, "Aldrich" para los (A) y "Panreac" para los (B). Comparando ambos tipos con igual contenido en Li (3 % en peso) se puede observar que tienen casi la misma actividad, como se ve en sus conversiones de CH₄ y de O₂ (figuras IV.1 y IV.2), pero difieren en sus selectividades, en todo el rango de conversiones (ver figuras IV.3 y IV.4) el Li/MgO (B) tiene una selectividad 4 puntos mayor. Así mismo, para este último catalizador duplicar el tiempo espacial supone sólo un leve empeoramiento de la selectividad.

Con el fin de averiguar si existe alguna diferencia en la composición de los dos MgO comerciales, que justificase las distintas selectividades observadas, se hicieron análisis por IPC (Acoplamiento Inductivo de Plasma) que revelaron que el Li/MgO (B) tenía cantidades apreciables de Na y de Ca, en torno a 1.3 y 2.0 mg/g MgO, respectivamente. Con esta información se preparó un nuevo catalizador con el MgO (A), tratando de reproducir la composición del Li/MgO (B). Este nuevo catalizador resultó ser tan activo como los otros, pero menos selectivo incluso que el Li/MgO (A) (figuras IV.3 y IV.4).

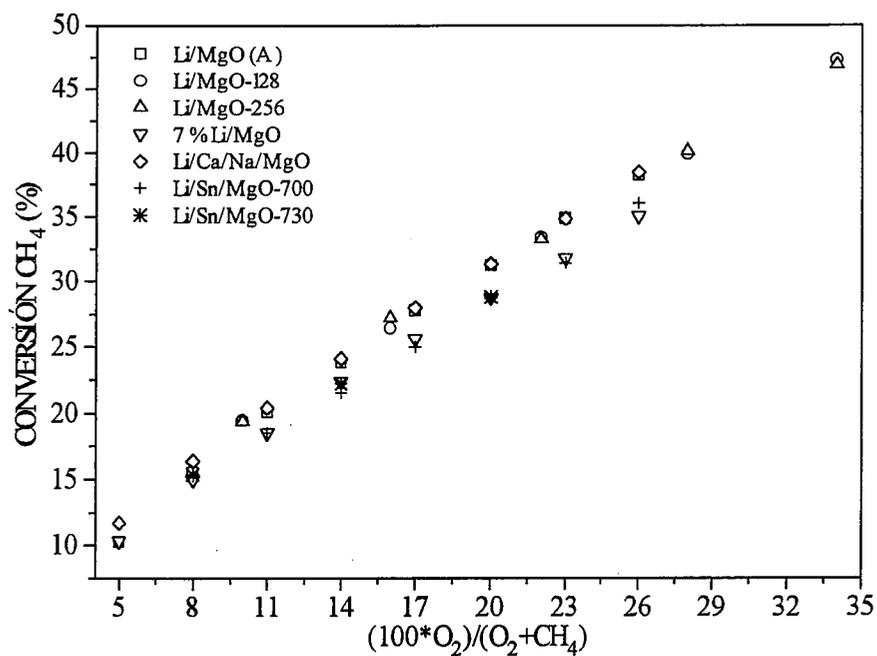


Figura IV.1. Conversión de CH_4 frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$ para los catalizadores de la tabla IV.5 basados en Li/MgO.

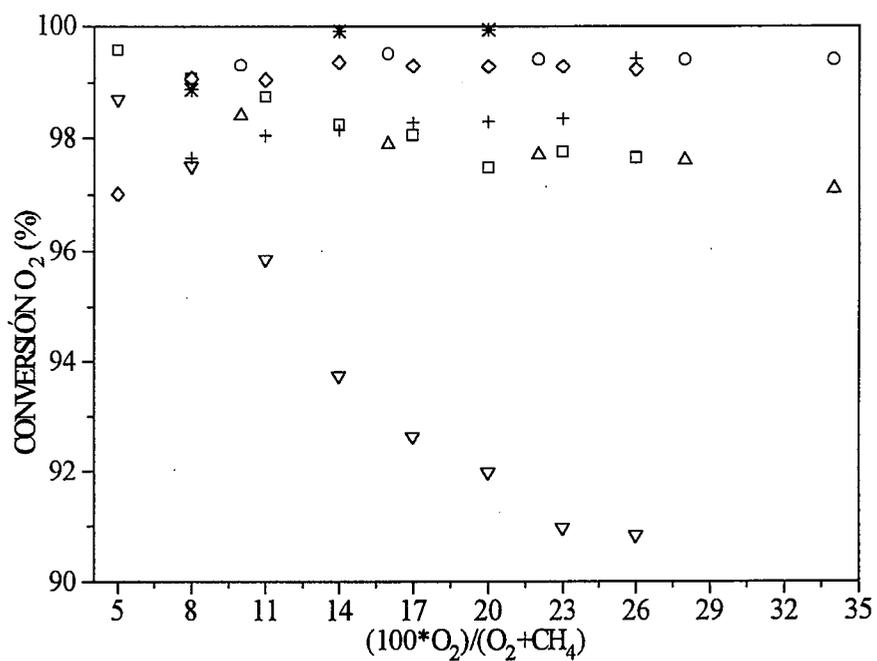


Figura IV.2. Conversión de O_2 frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.1.

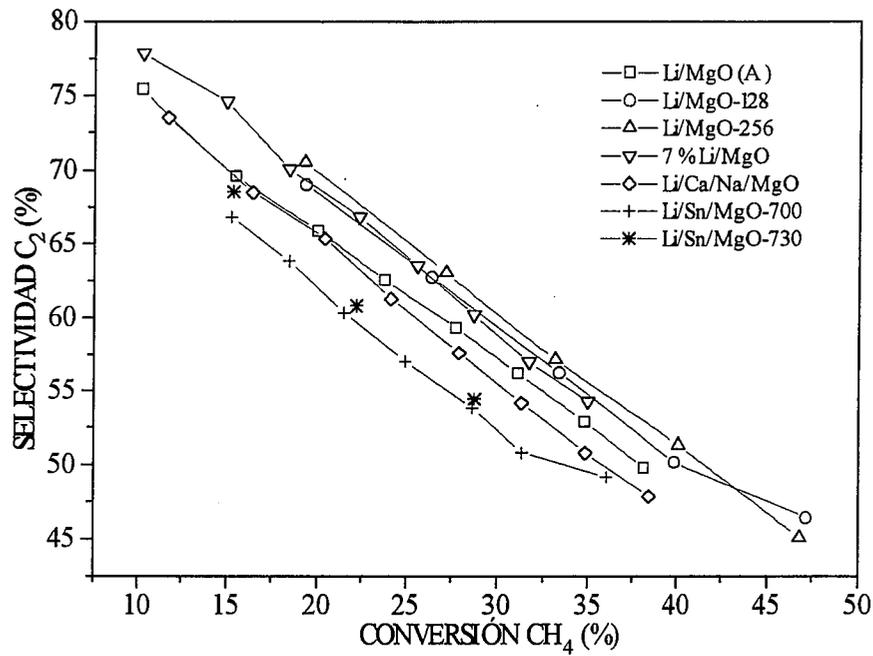


Figura IV.3. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para los catalizadores de la tabla IV.5 basados en Li/MgO.

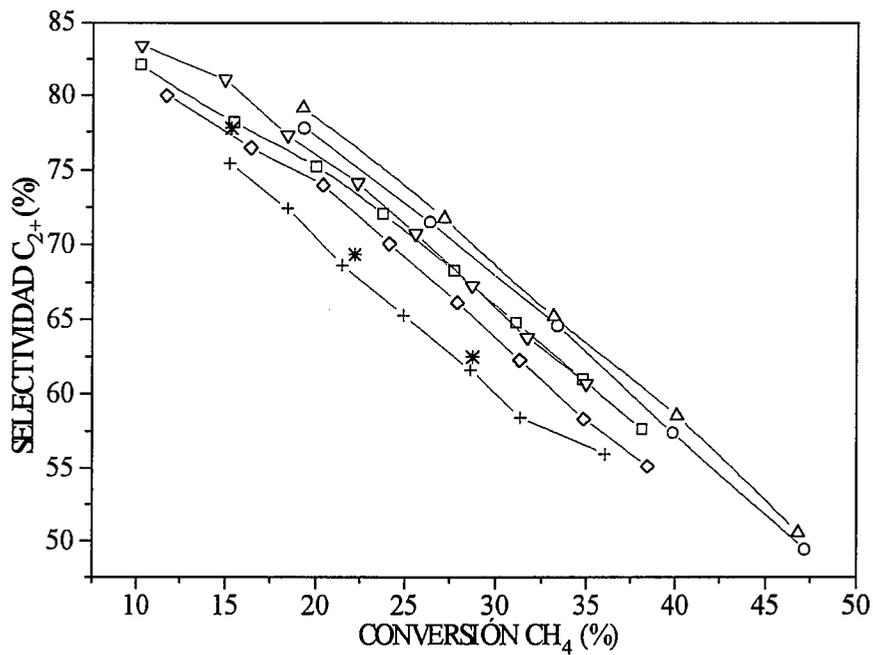


Figura IV.4. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.3.

Tabla IV.5. Condiciones experimentales utilizadas con los catalizadores basados en Li/MgO.

Catalizador (i)	Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min) (ii)	W/F (iii) (g·s/cm ³)	Curvas de las figuras IV.1-4
3 % Li/MgO (A)	RCAA	750 (iv)	214	1.06	Li/MgO (A)
3 % Li/MgO (B)	RCAA	750	128	2.11	Li/MgO-128
	RCAA	750	256	1.06	Li/MgO-256
7 % Li/MgO (B)	RCAA	750	219	1.06	7 % Li/MgO
3 % Li/Ca/Na/MgO (A) (v)	RCAA	750	178	1.06	Li/Ca/Na/MgO (A)
3 % Li/0.33 % Sn/MgO (B)	RCAA	700	200	0.66	Li/Sn/MgO-700
	RCAA	730	200	0.66	Li/Sn/MgO-730

(i) % en peso sobre el total del catalizador.

(ii) F es el flujo total de CH₄ y O₂, cm³(STP)/min.

(iii) W/F, en g·s/cm³, es el tiempo espacial, cociente entre el peso de catalizador (W) en g y el flujo en cm³, que como en el caso de F son en condiciones STP.

(iv) En adelante al hablar de temperaturas se referirá a temperaturas nominales, tal como se explicó en el capítulo II.

(v) 2 mg de Ca y 1.3 mg de Na por cada gramo de MgO.

Tampoco se produjo mejora al aumentar de un 3 a un 7 % el contenido en Li. El catalizador resultante era menos activo y menos selectivo (figuras IV.1 a IV.4). Este efecto también lo observaron Matsuura y cols. (1989a) y Hutchings y cols. (1990). Estos últimos encuentran que aumentar la cantidad de Li, hasta producir un cubrimiento mayor que una monocapa, afecta a la selectividad en las conversiones de C₂H₆ y de C₂H₄, productos de la reacción.

Korf y cols. (1989a), buscando un catalizador de baja temperatura basado en el Li/MgO, probaron la siguiente serie de aditivos: SnO₂, TiO₂, Dy₂O₃, La₂O₃ y Tb₄O₇. De todos éstos el que mejor resultado dio fue el catalizador dopado con Sn, con un rendimiento casi igual al del Li/MgO, pero obtenido a 670 °C (100 °C inferior a la temperatura de correcto funcionamiento del Li/MgO). Según Korf y cols. (1992), estos promotores del Li/MgO, al ser materiales conductores, aumentarían la adsorción del O₂ en el catalizador y, por tanto, la interacción del CH₄ con el catalizador, y también podrían contribuir a estabilizar al Li en una forma activa.

Con la idea que se acaba de exponer se preparó un catalizador como el Li/MgO (B) y con un 0.33 % en peso de Sn añadido como SnO₂, que es el último de la tabla

IV.3. Se probó a temperaturas algo más bajas que el resto, a 700 y a 730 °C, y, si se atiende a la conversión de O₂ (cercana al 100 % para las dos temperaturas, ver la figura IV.2), resultó ser tan activo como el Li/MgO (B), aunque las selectividades a hidrocarburos (figuras IV.3 y IV.4) fueron muy inferiores, las más bajas de toda la serie. Esto último además se traduce en una disminución de la conversión de CH₄, al utilizarse una mayor proporción de O₂ en reacciones de combustión de C₂.

El efecto de la temperatura se muestra en la tabla IV.6. Puede verse en esta tabla que el catalizador Li/MgO da buenos resultados a temperaturas nominales más bien altas, 750 °C, lo que supondría una temperatura media en el reactor de unos 790 °C, en buena concordancia con los resultados de otros autores. Como conclusión a este apartado se dirá que, de todos los catalizadores probados hasta ahora, el catalizador “3 % Li/MgO (B)” es el que mejores resultados da.

Tabla IV.6. Resultados obtenidos en RCAA a distintas temperaturas con catalizadores basados en el Li/MgO.

Catalizador	T _N (°C)	CH ₄ /O ₂	W/F (g·s/cm ³)	XCH ₄	XO ₂	SC ₂	SC ₂₊
3 % Li/MgO (A)	720	6.1	1.06	22.0	83.8	64.6	73.4
	750	6.1	1.06	23.8	97.9	62.5	72.0
	780	6.1	1.06	24.9	99.9	63.6	73.3
3 % Li/MgO (B)	670	3	0.53	18.4	37.1	53.8	59.5
	690	4	0.36	19.4	49.5	57.9	65.4
	750	9	1.06	19.3	98.4	70.5	79.1
7 % Li/MgO (B)	750	6.1	1.06	22.4	92.8	66.8	74.1
3 % Li/Ca/Na/MgO (A)	750	6.1	1.06	24.1	99.2	61.3	70.1
	780	6.1	1.06	23.6	99.9	59.9	68.8
	810	6.1	1.06	22.1	99.9	53.2	61.0
3 % Li/0.33 % Sn/MgO (B)	700	6.1	0.66	21.5	98.2	60.3	68.6
	730	6.1	0.66	22.2	99.9	68.8	69.4

IV.2.2 Catalizadores del tipo A/B/MgO.

En los catalizadores denominados A/B/MgO A y B pueden ser dos elementos alcalinos, o uno alcalino (Li) y el otro La. Se compararán con el Li/MgO (B), con el 3 % de Li en peso, por ser el de mejores resultados en el apartado anterior.

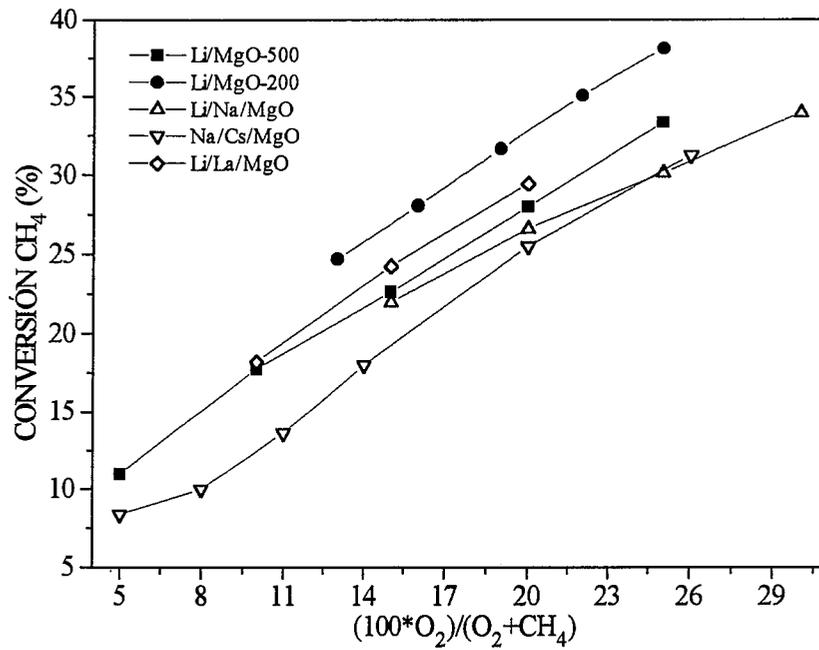


Figura IV.5. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para los catalizadores de la tabla IV.7 del tipo A/B/MgO.

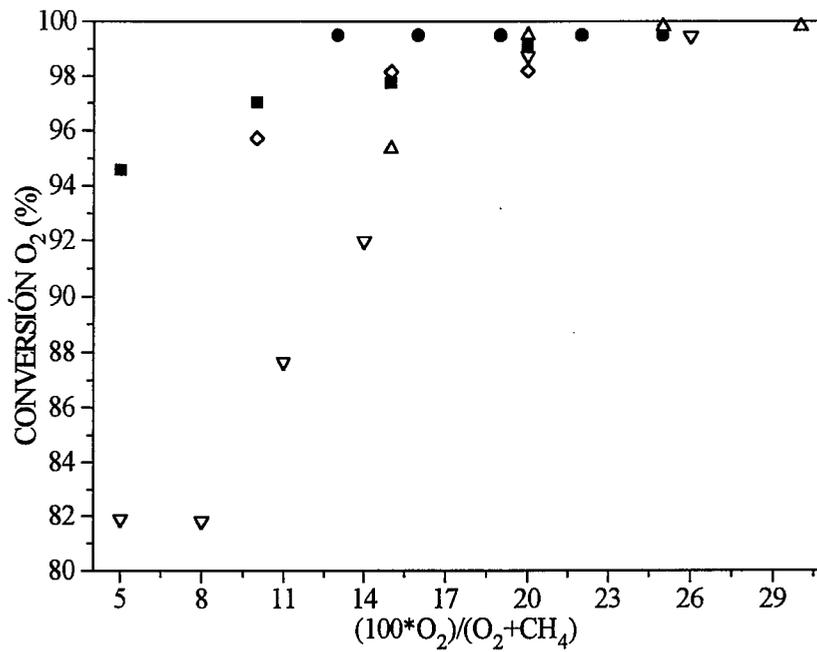


Figura IV.6. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.5.

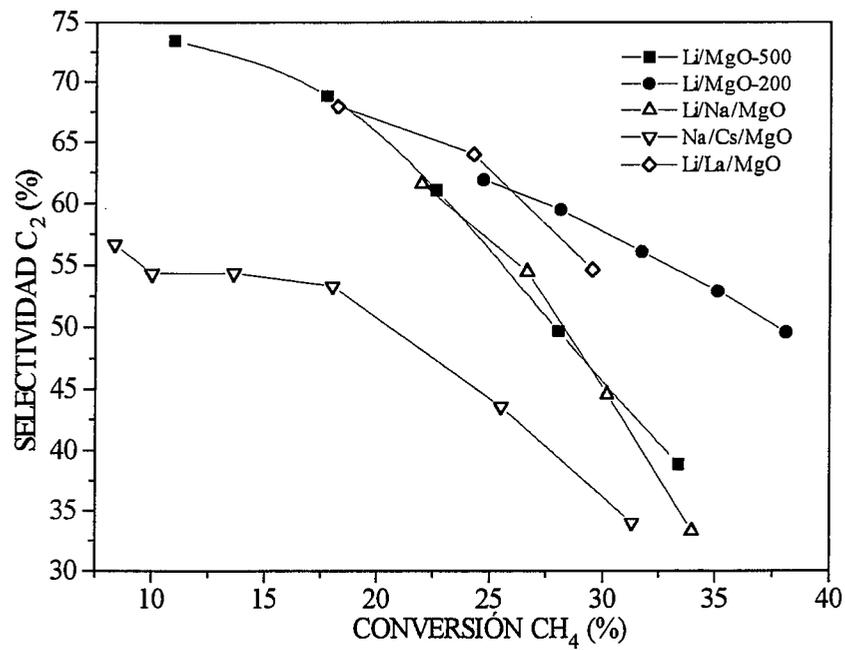


Figura IV.7. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para los catalizadores de la tabla IV.7 del tipo A/B/MgO.

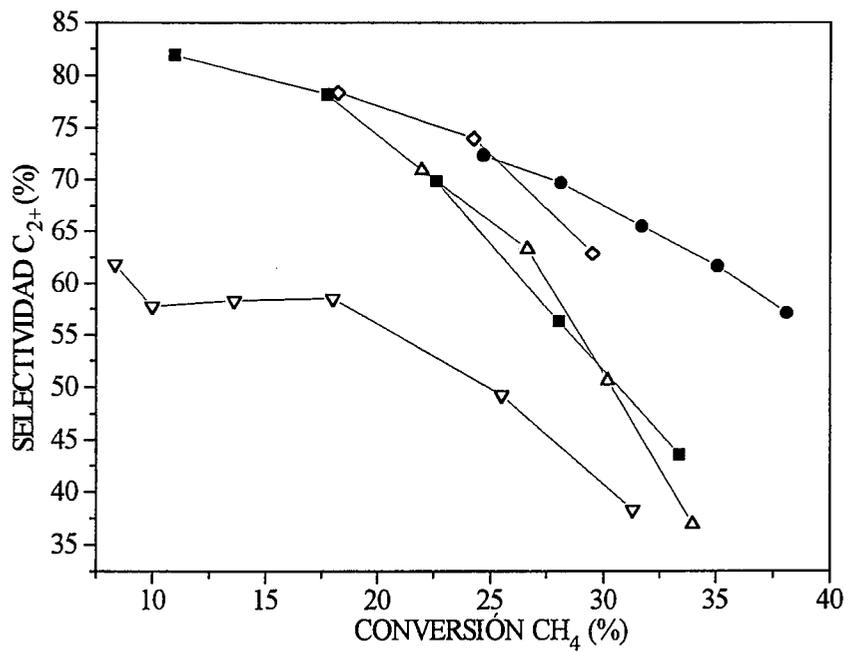


Figura IV.8. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.7.

Al comparar la tabla IV.5 con la IV.7 lo primero que salta a la vista son las temperaturas de operación: en este apartado son casi 100 °C menos que en el otro y a pesar de esto, como se puede ver en la figura IV.6, las conversiones de O₂ son muy altas, en la mayoría de los casos del 100 %. Hay que tener en cuenta que en este caso los reactores utilizados son cilíndricos (RPAC), y antes eran anulares (RCAA), con lo que la mezcla de CH₄+O₂ que entra en el reactor se encuentra con una mayor cantidad de catalizador por unidad de longitud de reactor. Esto supone que existe más reacción en los primeros centímetros del lecho de catalizador, es decir, más generación de energía y, por tanto, mayor calentamiento de esa primera parte del lecho. Además, para el mismo caudal los tiempos espaciales son mayores en el RPAC. Todo esto se traduce en que la temperatura media en el reactor cilíndrico (RPAC) es lo suficiente alta como para convertir la mayor parte del O₂ a temperaturas nominales 100 °C menores de las utilizadas en los reactores anulares.

Tabla IV.7. Condiciones experimentales utilizadas con los catalizadores del tipo A/B/MgO.

Catalizador	Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W/F (g·s/cm ³)	Curvas de las figuras IV.5-8
3 % Li/MgO (B)	RPAC	690	500	0.56	Li/MgO-500
	RPAC	690	200	1.20	Li/MgO-200
3 % Li/3 % Na/MgO (B)	RPAC	630	300	0.68	Li/Na/MgO
3 % Na/3 % Cs/MgO (B)	RPAC	690	300	0.72	Na/Cs/MgO
4 % Li/2 % La/MgO (B)	RPAC	660	350	0.95	Li/La/MgO

En cuanto a los valores de tiempo espacial, W/F, hay que tomarlos con las debidas reservas después de lo que se acaba de decir; si el O₂ se agota al comienzo del lecho de catalizador, éste no se utiliza al completo y el peso de catalizador (W) efectivo para la reacción de A.O.M. es menor que el cargado en el reactor (no así para la producción de C₂H₄ a partir de C₂H₆, que puede transcurrir por deshidrogenación térmica, sin presencia de O₂). Hechas estas consideraciones pasemos a justificar por qué se han estudiado los catalizadores que se presentan en la tabla IV.7.

McNamara y cols. (1991) comparan el catalizador Li/MgO, con 1.3 % en peso de Li, con el Li/Na/MgO, con 3.3 y 3.7 % en peso de Li y de Na, respectivamente. Bajo las mismas condiciones de reacción encuentran que el catalizador que tiene Na es más estable con el tiempo, después de un primer período de estabilización (unas 80 horas).

En este período el catalizador Li/MgO ya se había desactivado considerablemente por pérdida de Li en forma del volátil LiOH. Estos autores afirman que, en un principio, el Li cubre los centros activos formados por iones Na^+ , pero al ir perdiéndose aquél en forma de LiOH se descubren los iones Na^+ y la actividad del catalizador se recupera y permanece alta durante un largo período, ya que al ser el Na menos volátil que el Li da origen a un catalizador más estable.

Quizá esto que se acaba de decir no sea un motivo suficiente para elegir un catalizador con Li y Na, puesto que nuestros experimentos no duran tanto tiempo. Ahora bien, estos catalizadores podrían ser interesantes de cara a una estrategia industrial. Ruckenstein y Khan (1993a, b) han probado diversos sistemas bialcalinos (Li/Na, Li/Cs y Na/Cs sobre MgO) y con todos ellos obtienen mejores resultados que cuando utilizan un sólo elemento alcalino. Según estos autores, un segundo elemento alcalino incrementa el enriquecimiento de la superficie del catalizador con iones alcalinos, lo que se traduce en una mayor actividad, selectividad y estabilidad.

Con estas premisas se prepararon dos catalizadores bialcalinos; uno con Li y Na, 3 % en peso de cada uno de ellos, añadidos como carbonatos; y otro con Na y Cs, 3 % en peso de cada uno de ellos, añadidos en forma de cloruros. En las figuras IV.5 a IV.8 se comparan ambos catalizadores con el Li/MgO. El catalizador Li/Na/MgO es bastante activo, ya que a 630 °C se convierte casi el 100 % del O_2 (figura IV.6), no así el Na/Cs/MgO que a 690 °C de temperatura nominal no consigue agotar el O_2 alimentado. Las curvas de selectividad-conversión obtenidas con el catalizador Li/Na/MgO son similares a las del catalizador Li/MgO cuando el flujo total es de 500 cm^3/min , aunque cabe señalar que la temperatura nominal es 60 °C inferior. Sin embargo, la selectividad alcanzada con Na/Cs/MgO es menor que con Li/MgO cuando el flujo total es de 200 cm^3/min .

La diferencia entre las dos curvas de selectividad frente a conversión de las figuras IV.7 y IV.8 para el catalizador Li/MgO, a flujos de 500 y 200 cm^3/min , se debe a la diferente temperatura media que hay en el reactor. Para una misma conversión de CH_4 , un mayor flujo supone una mayor liberación de energía, con el consiguiente aumento en la temperatura media del reactor, por lo que se favorecen las reacciones de oxidación total. De este modo, la curva "Li/MgO-500" está por debajo de la "Li/MgO-200" en las figuras IV.7 y IV.8.

En cuanto al catalizador Li/La/MgO, cuyos resultados también se representan en las figuras IV.5 a IV.8, Yingli y cols. (1988) encontraron que al añadir un 2 % en peso de La, Ce, Pr, Nd o Sm, en forma de óxido, al catalizador Li/MgO, con un 4 % en peso

de Li, su comportamiento mejoraba; así, al añadir La, aunque baja algo la actividad del catalizador (la conversión de CH_4 pasa del 34.4 al 23.5 %), el rendimiento a hidrocarburos pasa del 16.1 al 23.0 %, en las mismas condiciones de reacción.

Tratando de reproducir estos resultados se preparó un catalizador con un 2 y un 4 % en peso de La, como La_2O_3 , y de Li, como Li_2CO_3 , respectivamente, soportado en MgO. Las conversiones de CH_4 y de O_2 (figuras IV.5 y IV.6) obtenidas con este catalizador a 660 °C y las selectividades a hidrocarburos (figuras IV.7 y IV.8) son similares a las del catalizador sin La (Li/MgO) a mayor temperatura nominal.

Al finalizar este apartado se puede decir que los catalizadores Li/Na/MgO y Li/La/MgO presentan un comportamiento parecido al del Li/MgO, pero a temperaturas nominales inferiores, 630 y 660, respectivamente, frente a 690 °C.

IV.2.3. Catalizadores que contienen lantánidos y metales de transición.

Los catalizadores estudiados en los apartados IV.2.1 y IV.2.2 son bastante parecidos entre sí, ya que todos ellos están formados a partir de MgO dopado con uno o dos elementos alcalinos, o un alcalino y otro elemento no alcalino (Ca, Sn o La). La mayor parte de los resultados que se pueden hallar en la bibliografía está obtenida con este tipo de catalizadores, que contienen alcalinos y alcalino-térreos. No obstante, otros sistemas catalíticos, como los que se van a estudiar en este apartado, han dado también buenos resultados.

Otsuka y cols. (1986b), tras probar en la reacción de A.O.M. 30 óxidos, constataron que los óxidos de tierras raras presentan altas selectividades a hidrocarburos, siendo el más activo de todos ellos el Sm_2O_3 .

Korf y cols. (1989b) probaron los siguientes óxidos de tierras raras: Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 y Tb_4O_7 ; fueron Sm_2O_3 y La_2O_3 los que dieron mejor resultado. Comparando los resultados obtenidos, al dopar el Sm_2O_3 con Li, Na o Ca, el que mejores resultados da es el Na, aunque es más estable el Ca/ Sm_2O_3 . Con el Li/ Sm_2O_3 no se obtiene una mejora con respecto al óxido puro. La desactivación del catalizador Na/ Sm_2O_3 se debería a la pérdida de Na en forma de Na_2SiO_3 (el Na corroe, aunque menos que el Li, las paredes de los reactores de cuarzo) o por volatilización a las temperaturas altas que se alcanzan en los puntos calientes del lecho de catalizador. También afirman estos autores que en el cambio de estructura del Sm_2O_3 , de cúbica a monoclinica, intervendría el Na, con su consiguiente pérdida que conlleva una disminución de la selectividad a hidrocarburos. Este catalizador Na/ Sm_2O_3 contenía un

55 % en moles de Na. El trabajo de Choudhary y Rane (1991) corrobora lo que se viene diciendo: La_2O_3 y Sm_2O_3 dan los mejores resultados de una serie en la que intervienen La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 y Yb_2O_3 . En otro artículo de Choudhary y cols. (1989b) se muestra que con el catalizador $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, con una relación atómica $\text{Mg/La} = 10$, se puede obtener una mejora sobre un reactor convencional utilizando un reactor de alimentación distribuida con cuatro alimentaciones laterales. Ya se ha dicho que el reactor de membrana es en concepto equivalente a un reactor de alimentación distribuida con un número muy grande de alimentaciones laterales.

En cuanto al La_2O_3 como soporte, Tong y cols. (1990) al añadirle un 4 % en peso de Na, como carbonato, consiguen un catalizador más selectivo, aunque algo menos activo. Por otro lado, Yingli y cols. (1993) han logrado una mejora muy importante en los resultados del La_2O_3 : no sólo dopan el óxido con Li o Na, sino que también varían el anión (SO_4^- , WO_4^- ó MoO_4^-) que forma la correspondiente sal con el elemento alcalino. Encuentran que el rendimiento a hidrocarburos aumenta en la secuencia siguiente: $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{WO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{MoO}_4 > \text{Li}_2\text{MoO}_4$, que es también la secuencia creciente de conductividades iónicas de estas sales, es decir, el mayor rendimiento a hidrocarburos (25 %) se obtiene cuando el La_2O_3 está dopado con Li_2SO_4 , la sal con mayor conductividad iónica de todas las probadas por Yingli y cols. (1993).

Burch y cols. (1988) comprobaron que el MnO_2 es un buen catalizador para la oxidación total del CH_4 . Sin embargo, al soportar MnO_2 sobre SiO_2 su actividad se reduce y aparecen algunos hidrocarburos, y si el sistema $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ es promovido con NaCl aumentan su actividad y su selectividad ($X_{\text{CH}_4} = 16.7\%$ y $S_{\text{C}_2^+} = 82.5\%$, a $750\text{ }^\circ\text{C}$). A su vez este catalizador es mejor que el que constituirían NaCl y MnO_2 sin SiO_2 , la cantidad utilizada de promotor alcalino fue del 5-10 %, y la de Mn del 15 %, ambas en peso. Xueping y cols. (1992) obtuvieron sus mejores resultados ($X_{\text{CH}_4} = 38.1\%$ y $S_{\text{C}_2^+} = 58.2\%$, a $800\text{ }^\circ\text{C}$) con el catalizador $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ cuando la cantidad de sal de Na estaba entre el 4 y el 9 % en peso, y con un 1.9 % de Mn en el catalizador. Según estos autores, los centros activos pueden ser especies superficiales W-O-Si y el papel del Mn sería aumentar la concentración de oxígeno activo. Para finalizar, se cita el trabajo de Yan y cols. (1992) con el catalizador $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, cuyos mejores resultados ($X_{\text{CH}_4} = 44.1\%$ y $S_{\text{C}_2^+} = 54.4\%$, a $820\text{ }^\circ\text{C}$) se obtuvieron con una carga de Na_2WO_4 del 10 %.

Los catalizadores antes presentados constituyen una selección de los que mejores resultados proporcionan entre los descritos en la bibliografía. Para su ensayo en reactor convencional, se han sintetizado estos catalizadores de acuerdo con las indicaciones que los diferentes autores daban para cada caso, tal como se describe en el capítulo II. En la tabla IV.8 se muestran las condiciones en que se han ensayado estos catalizadores.

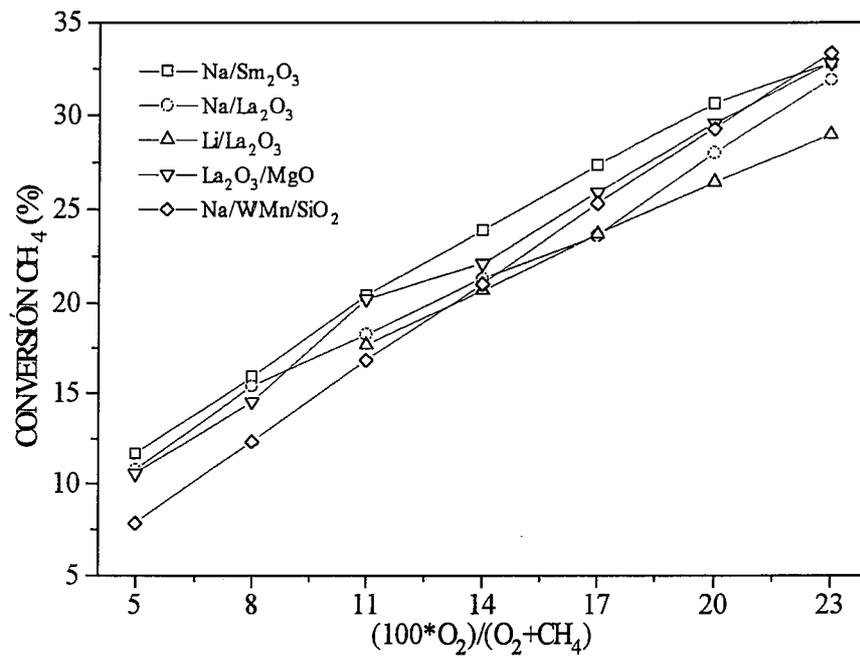


Figura IV.9. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$ para los catalizadores de la tabla IV.8 que contienen lantánidos y metales de transición.

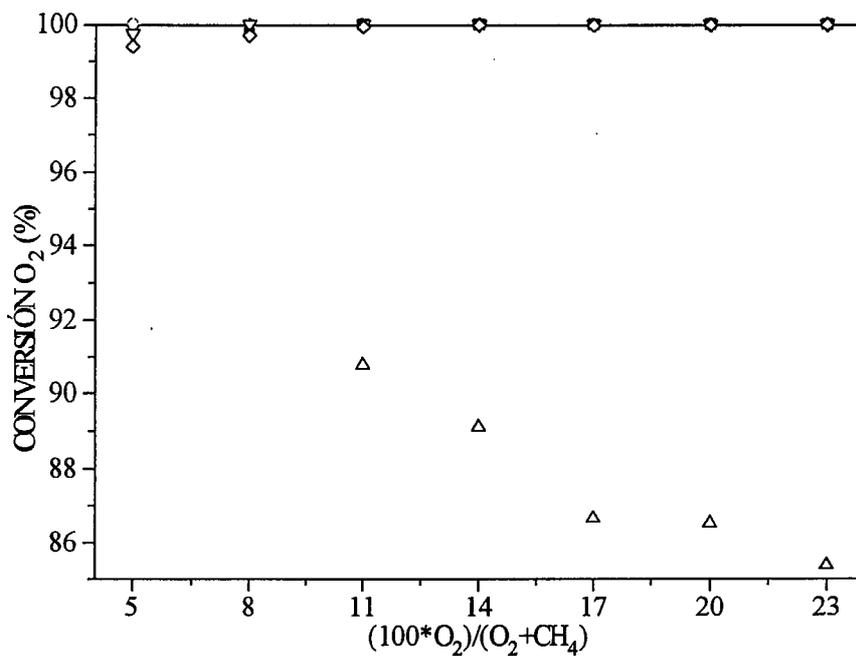


Figura IV.10. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.9.

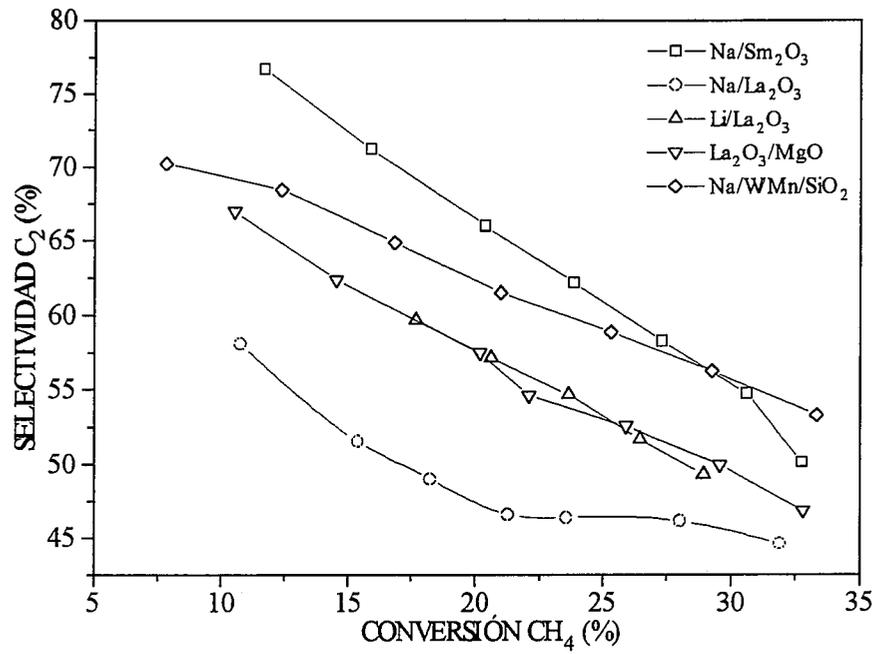


Figura IV.11. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para los catalizadores de la tabla IV.8 que contienen lantánidos y metales de transición.

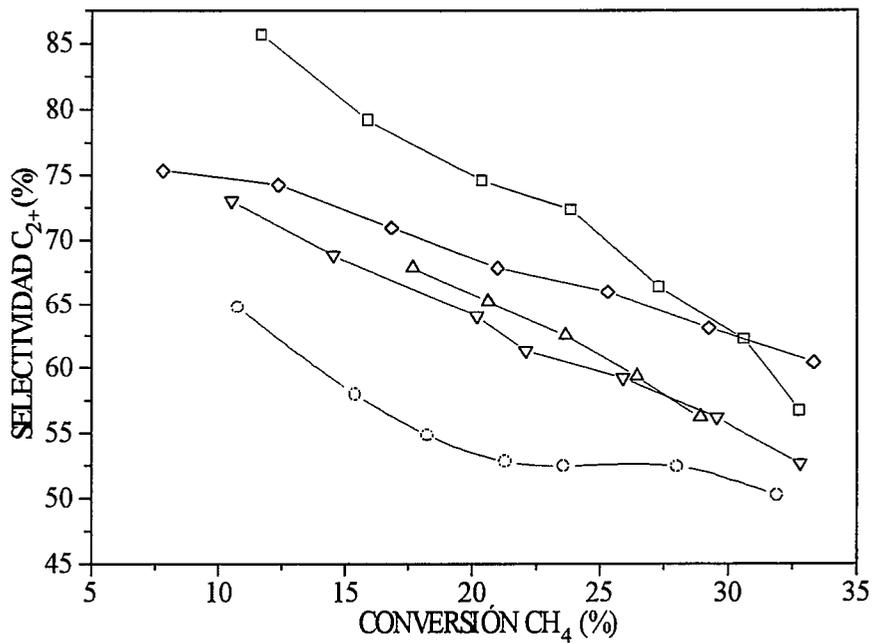


Figura IV.12. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.11.

Como puede verse en la tabla IV.8, al tratarse de experimentos realizados en reactores anulares, las temperaturas nominales son tan altas como las de los experimentos del apartado IV.2.1, y mayores que en los experimentos del IV.2.2. Observando la figura IV.10, se puede decir que en las condiciones probadas todos los catalizadores son activos, ya que logran convertir el 100 % del O₂, a excepción del Li/La₂O₃.

Tabla IV.8. Condiciones experimentales utilizadas con los catalizadores que contienen lantánidos y metales de transición.

Catalizador	Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W/F (g·s/cm ³)	Curvas de las figuras IV.9-10
50 % mol Na/Sm ₂ O ₃	RCAA	750	100	2.17	Na/Sm ₂ O ₃
1 % Na/La ₂ O ₃	RCAA	750	100	1.96	Na/La ₂ O ₃
1 % Li/La ₂ O ₃	RCAA	720	200	1.09	Li/La ₂ O ₃
La ₂ O ₃ /MgO, Mg/La= 10	RCAA	750	100	1.35	La/MgO
Na/W/Mn/SiO ₂ (i)	RCAA	750	100	0.71	Na/W/Mn/SiO ₂

(i) 10 % en peso de Na₂WO₄ y 0.80 % en peso de Mn₂(NO₃)₂, ambos sobre SiO₂.

De esta serie de catalizadores el que mayor selectividad a hidrocarburos (figuras IV.11 y IV.12) da para una conversión de CH₄ dada es el Na/Sm₂O₃. En este caso, puesto que la conversión de O₂ sigue siendo del 100 %, esta mayor selectividad viene acompañada de una mayor conversión de CH₄, porque, como ya se ha dicho, entran más átomos de carbono en los productos de acoplamiento que en los de combustión. En cuanto a los demás catalizadores sólo el Na/W/Mn/SiO₂ presenta valores de selectividad mayores que el Na/Sm₂O₃ a conversiones de CH₄ mayores del 30 %.

En la tabla IV.9 se muestran más resultados de estos catalizadores obtenidos a diversas temperaturas; además se incluyen datos del catalizador Sm₂O₃, que confirman el beneficio que se obtiene al promocionarlo con Na.

Como conclusión de los apartados IV.2.1 a IV.2.3, se han seleccionado los catalizadores que se van a probar en reactor de membrana, cuyo funcionamiento se va a comparar con el del reactor convencional. Estos catalizadores son los siguientes: Li/MgO (A) y Li/MgO (B), ambos con el 3 % en peso de Li, Li/Sn/MgO, Li/Na/MgO, Li/La/MgO, Na/Sm₂O₃ y Na/W/Mn/SiO₂.

Tabla IV.9. Variación de la temperatura nominal para los catalizadores que contienen lantánidos y metales de transición.

Catalizador	T (°C)	CH ₄ /O ₂	W/F (g·s/cm ³)	XCH ₄	XO ₂	SC ₂	SC ₂₊
Sm ₂ O ₃	650	8.1	0.70	12.6	99.9	30.1	32.8
	700	8.1	0.70	14.2	100.0	39.9	44.7
	750	8.1	0.70	15.8	99.4	50.2	55.5
50 % mol Na/Sm ₂ O ₃	720	6.1	2.17	23.3	99.8	58.7	68.5
	750	6.1	2.17	23.9	100.0	62.1	70.3
	780	6.1	2.17	22.6	100.0	58.7	66.4
1 % Na/La ₂ O ₃	720	4	1.96	25.3	100.0	45.2	51.1
	750	4	1.96	28.0	100.0	46.1	52.4
	780	4	1.96	28.8	100.0	49.1	55.0
1 % Li/La ₂ O ₃	720	4	1.09	26.5	86.5	51.7	59.3
	750	4	1.09	28.5	47.4	51.6	59.6
	780	4	1.09	28.8	99.5	49.8	57.7
La ₂ O ₃ /MgO, Mg/La= 10	720	6.1	1.35	20.8	100.0	49.6	55.2
	750	6.1	1.35	22.1	100.0	54.6	61.3
	780	6.1	1.35	22.8	100.0	55.7	61.9
Na/W/Mn/SiO ₂	720	6.1	0.71	19.3	99.6	59.9	65.6
	750	6.1	0.71	21.0	100.0	61.5	67.8
	780	6.1	0.71	21.9	100.0	65.0	72.1

IV.3. Comparación entre los reactores de membrana y los reactores convencionales para los diversos catalizadores seleccionados.

IV.3.1. 3 % Li/MgO (A).

Ya se ha mostrado que este catalizador es casi tan activo como el Li/MgO (B), aunque algo menos selectivo. Las conversiones de CH₄ y de O₂ (tabla IV.10 y figuras IV.13 y IV.14) son siempre mayores en el reactor convencional que en el de membrana, en todo el intervalo de tiempos espaciales y con dos valores diferentes de la relación CH₄/O₂. En el caso del reactor convencional las curvas de conversión de CH₄ crecen de forma asintótica con el tiempo espacial para las dos alimentaciones, alcanzando el valor máximo cuando se agota el O₂. En el caso del reactor de membrana sólo se alcanza la zona asintótica cuando la relación CH₄/O₂ es de 3 y la conversión de O₂ llega al 90 %. Si se alimenta más O₂, esto es, se disminuye el valor de la relación CH₄/O₂ en la alimentación de 3 a 2, el reactor de membrana sólo es capaz de llegar al 60 % de conversión de O₂, en el intervalo de tiempo espacial estudiado. Hay que tener en cuenta que, en las mismas condiciones, un reactor de membrana siempre va a alcanzar menor

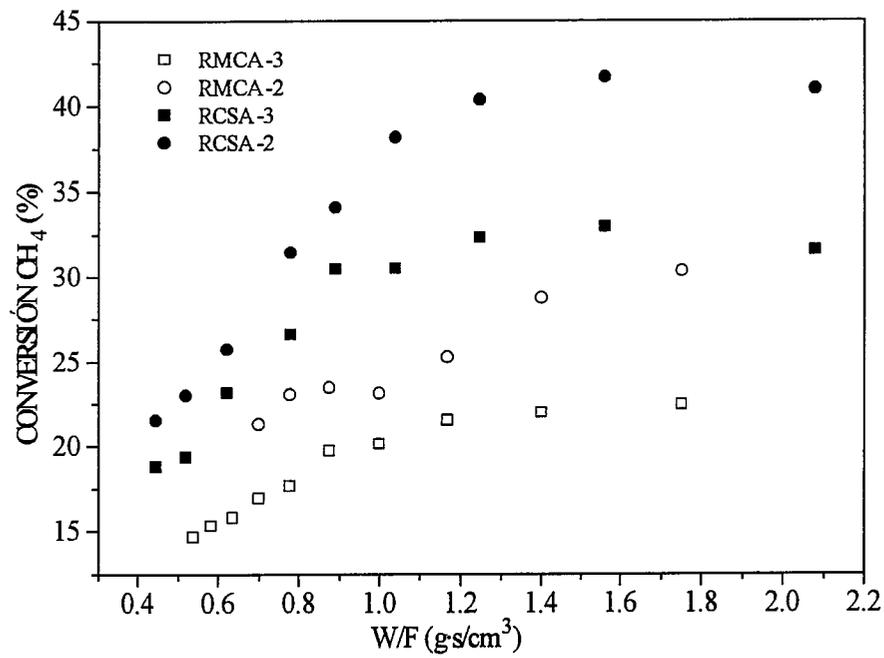


Figura IV.13. Conversión de CH₄ frente a W/F para el catalizador Li/MgO (A) (tabla IV.10). T= 750 °C.

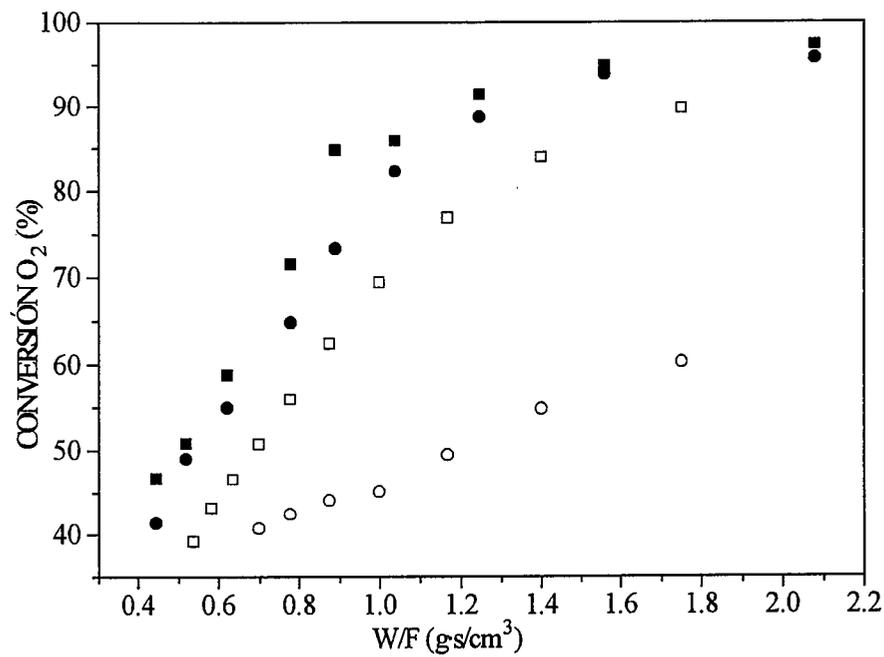


Figura IV.14. Conversión de O₂ frente a W/F. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.13.

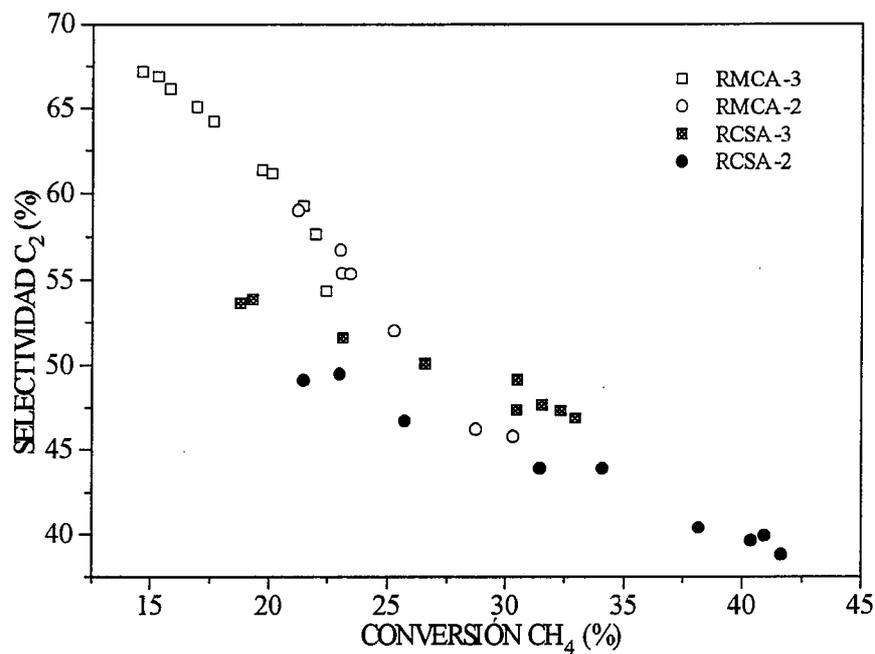


Figura IV.15. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/MgO (A) (tabla IV.10). T= 750 °C.

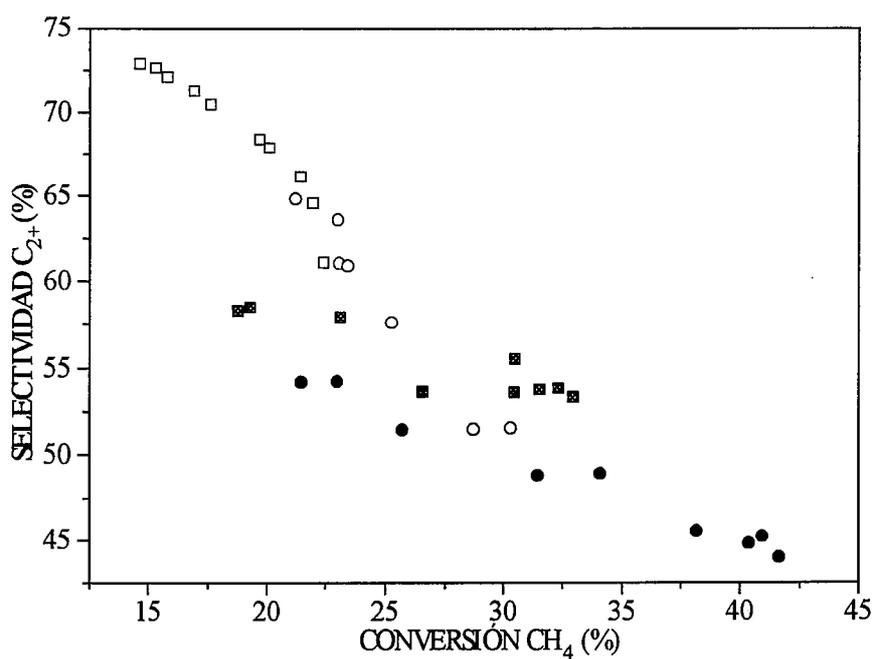


Figura IV.16. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.15.

conversión de O_2 que un reactor convencional, ya que en las cercanías de la salida del reactor de membrana todavía se introduce O_2 que ya no tiene tiempo de reaccionar, mientras que en un reactor convencional todo el O_2 está disponible a la entrada del reactor.

Tabla IV.10. Condiciones de operación para el catalizador 3 % Li/MgO (A).

Reactor	T_N (°C)	CH_4/O_2	W (g)	Curvas de las figuras IV.12-16
RMCA	750	3	2.89	RMCA-3
RMCA	750	2	2.89	RMCA-2
RCSA (i)	750	3	2.55	RCSA-3
RCSA (i)	750	2	2.55	RCSA-2

(i) El diámetro interno del tubo de cuarzo es de 8 mm, el externo de 10 mm; la vaina del termopar es otro tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro externo, coaxial con el reactor. Las dimensiones de los tubos se calcularon antes para que la cantidad de catalizador fuese similar a la utilizada en el reactor de membrana.

En el reactor convencional la mayor concentración de O_2 se da en la zona de entrada, donde, como ya se ha indicado, si la temperatura y/o el flujos son altos y el catalizador es suficientemente activo, se pueden producir puntos calientes, en los cuales se queman los productos de reacción si se ha sobrepasado la temperatura de óptimo comportamiento del catalizador. En el reactor de membrana la mayor concentración de O_2 suele darse en la zona de salida, donde se juntan el O_2 que entra por los últimos poros del tubo cerámico y el O_2 que ha ido acumulándose sin reaccionar a lo largo de todo el lecho de catalizador.

En las condiciones habituales de nuestros experimentos hay dos posibles perfiles de O_2 bien distintos: uno decreciente, en el reactor convencional, que iría desde el valor máximo de concentración de O_2 , en el inicio del lecho de catalizador, hasta el valor a la salida del reactor (longitud: 14 cm) que podría ser cero (de ser así no se sabría qué longitud del lecho ha sido utilizada con efectividad) o mayor que cero si quedase algo de agente oxidante por convertir; otro perfil creciente, en el reactor de membrana, que iría desde un valor nulo de concentración de O_2 , en el comienzo del lecho de catalizador, hasta un valor mayor a la salida del lecho.

Como se ha comentado en la introducción de esta memoria, un reactor de membrana se beneficia del hecho de que, para la mayoría de los catalizadores, se encuentra que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de O_2 es mayor en la reacción de oxidación total que en la de acoplamiento, lo que se podría denominar un efecto cinético dependiente del catalizador. Por otra parte, estos perfiles de concentración de O_2 que se acaban de describir pueden determinar la magnitud y forma de las curvas (la forma de estas curvas se discutirá en el siguiente capítulo) de selectividad frente a conversión. El primer perfil descrito no se beneficia del efecto cinético, y da origen a las curvas "RCSA-3" y "RCSA-2" y a la diferencia que hay entre éstas y las "RMCA-3" y "RMCA-2" (figuras IV.15 y IV.16), esto es, a que el reactor de membrana dé una selectividad a hidrocarburos mayor que el reactor convencional, para una conversión dada de CH_4 . Esta diferencia en las selectividades a favor del reactor de membrana es el resultado de la mejor distribución del O_2 que se produce en este reactor. Por otro lado, el perfil de O_2 en los reactores de membrana, si la concentración de O_2 a la salida es muy alta, favorece la deshidrogenación oxidativa del C_2H_6 , pero también la combustión del C_2H_6 y del C_2H_4 . Esto último se ve al comparar la curva "RMCA-3" con la "RMCA-2" de las figuras IV.15 y IV.16; el O_2 no convertido, al pasar de CH_4/O_2 de 3 a 2, incide sobre los hidrocarburos formados y la curva "RMCA-2" está algo por debajo de la "RMCA-3", en el tramo de conversión de CH_4 en que ambas se solapan.

IV.3.2. 3 % Li/MgO (B).

En este apartado se van a comentar, en primer lugar, los experimentos realizados utilizando reactores anulares (tabla IV.11). La conversión de CH_4 aumenta con el tiempo espacial a las temperaturas de 670 y 690 °C, como se observa en la figura IV.17. Ésta es la misma tendencia que ya se ha visto para el catalizador Li/MgO (A). Sin embargo, a 750 °C la conversión de CH_4 permanece en la práctica constante o desciende ligeramente con el tiempo espacial, tanto en el reactor de membrana como en el convencional. En los dos reactores, el descenso que cabría esperar de la conversión de CH_4 al disminuir el tiempo espacial se ve compensado por un incremento de la actividad en el reactor, causado por el aumento de la temperatura media en el lecho de catalizador al liberarse más calor como consecuencia de la reacción. Esto es así porque el tiempo espacial se ha disminuido a costa de aumentar el flujo total de CH_4 y O_2 , por lo que para una conversión dada de CH_4 aumenta también el número de moles de CH_4 que reaccionan y, por tanto, la energía que se libera. Se observa que la conversión de O_2 es casi completa a 750 °C en el RCPA y muy alta en el RMCA (figura IV.18).

Analizando las curvas de selectividad-conversión (figuras IV.19 y IV.20) se pueden distinguir dos tendencias según la temperatura de operación. Así, a temperatura

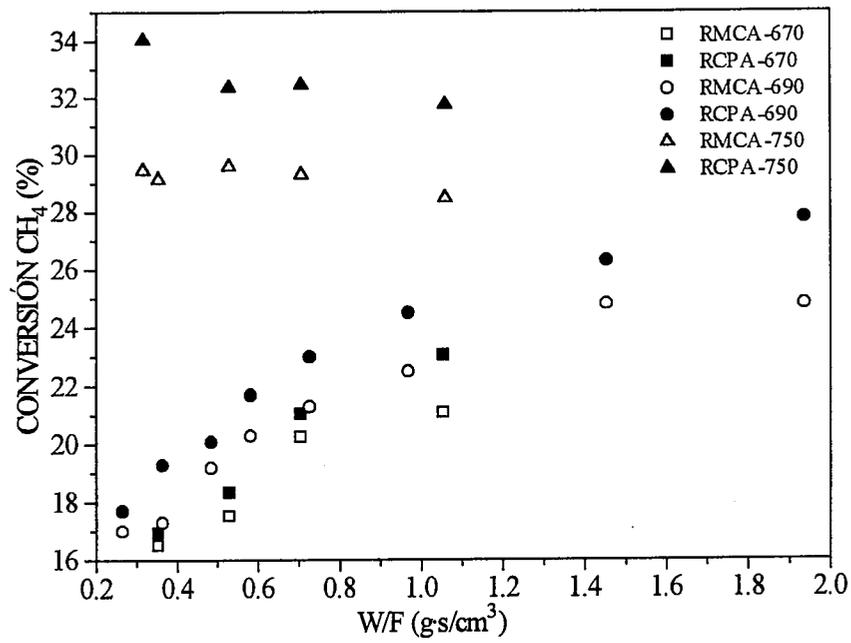


Figura IV.17. Conversión de CH₄ frente a W/F para el catalizador Li/MgO (B) (tabla IV.11).

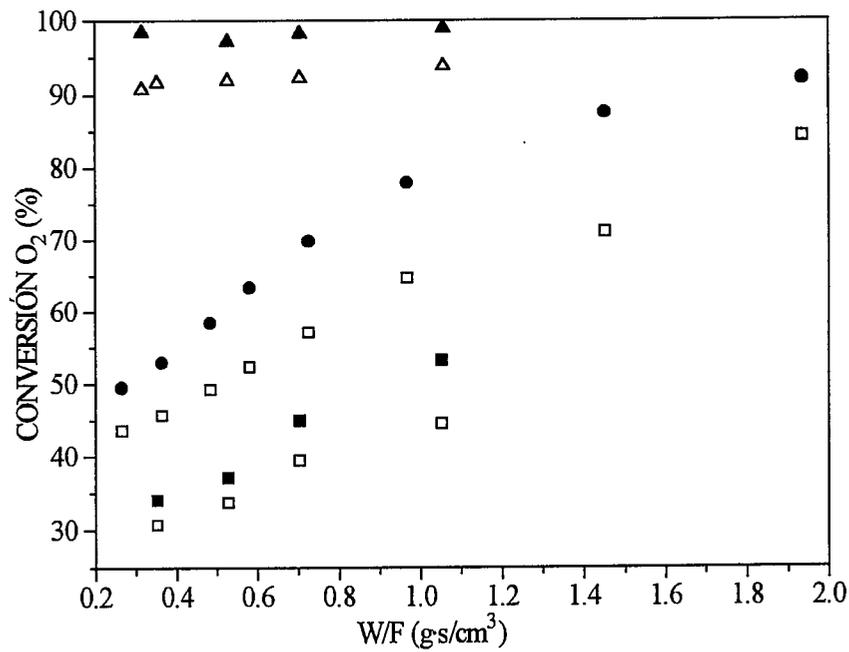


Figura IV.18. Conversión de O₂ frente a W/F. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.17.

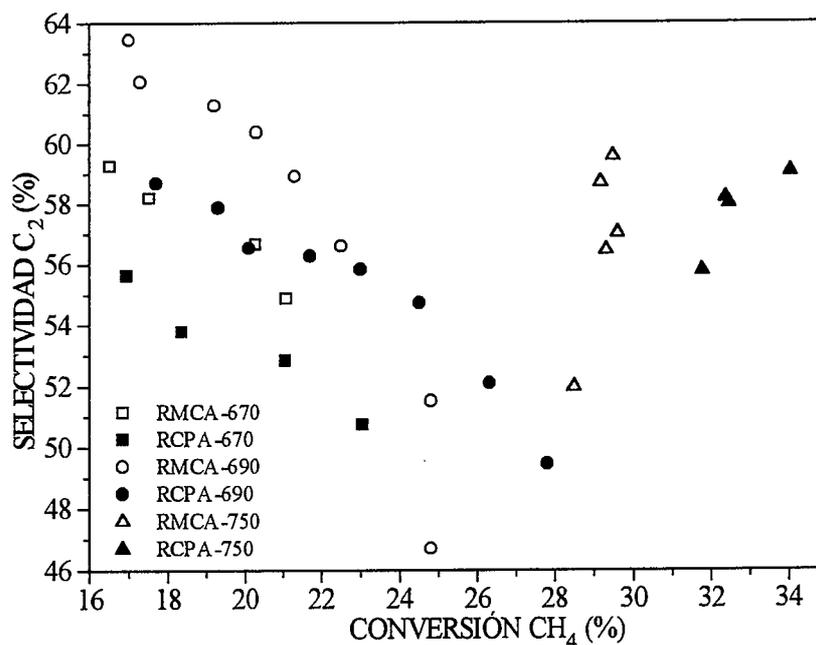


Figura IV.19. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/MgO (B) (tabla IV.11).

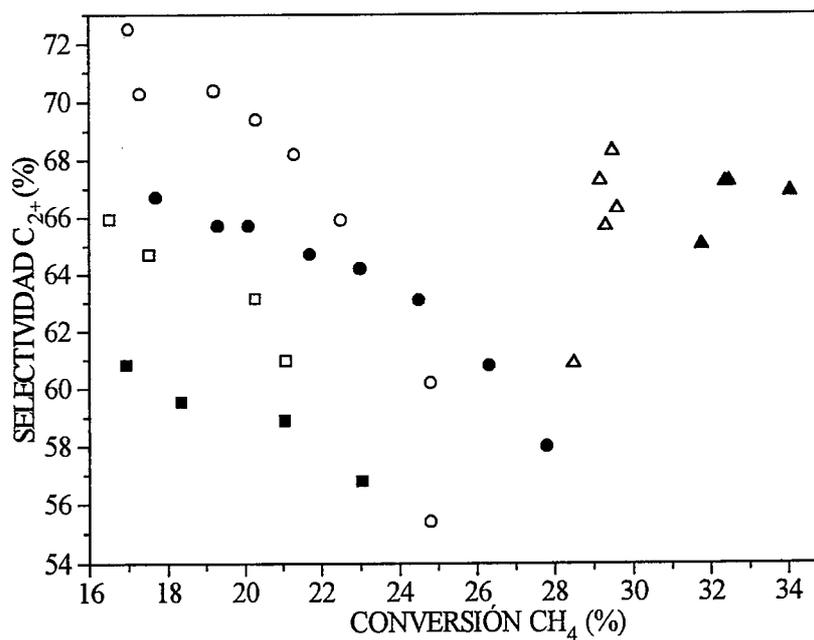


Figura IV.20. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.19.

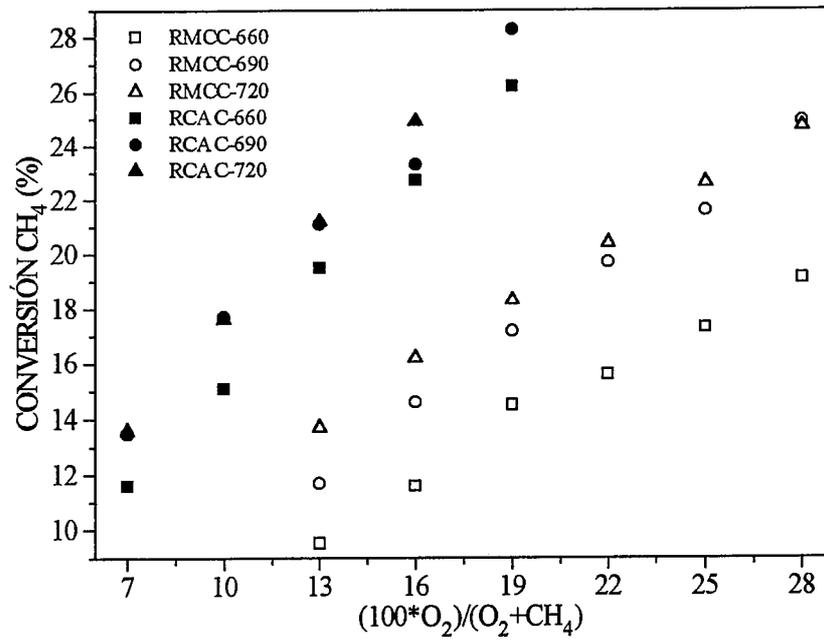


Figura IV.21. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el catalizador Li/MgO (B) (tabla IV.12). F= 350 cm³/min.

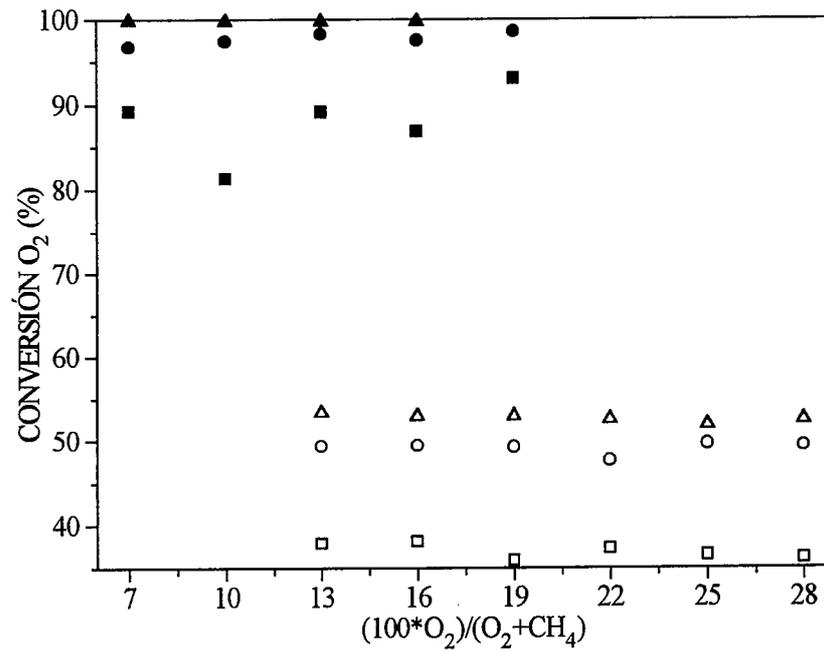


Figura IV.22. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.21.

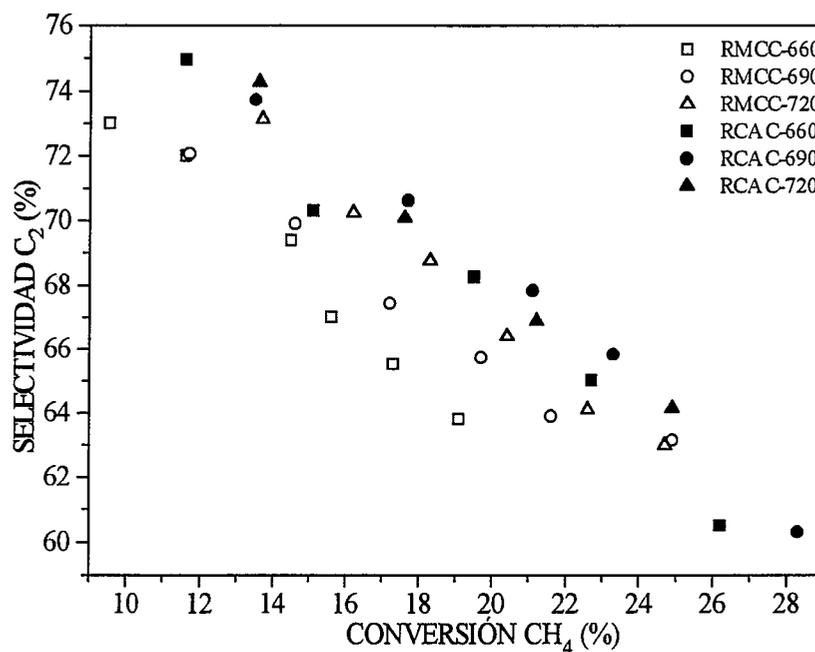


Figura IV.23. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/MgO (B) (tabla IV.12). F= 350 cm³/min.

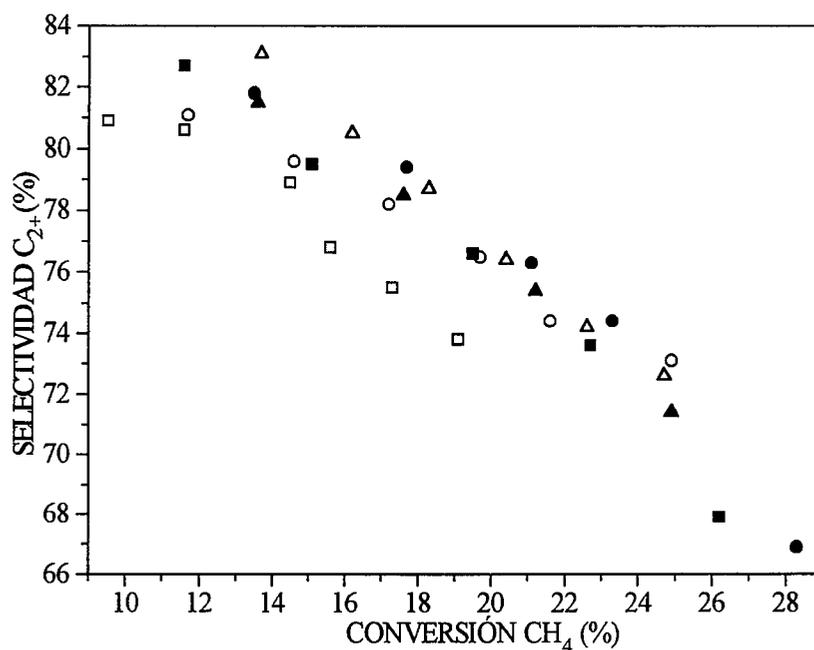


Figura IV.24. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.23.

baja estas curvas siguen las mismas tendencias que en el apartado anterior, pero con una notable diferencia: a 690 °C con el catalizador Li/MgO (B) se consigue mejor resultado (en cuanto a selectividad-conversión, comparar para ello las figuras IV.16 y IV.20), en los dos tipos de reactores, que con el catalizador Li/MgO (A) a 750 °C. Por otra parte, a 750 °C no está claro que funcione mejor el reactor de membrana que el convencional. El 10 % de O₂ que queda sin convertir a la salida del reactor puede reaccionar con los productos de reacción disminuyendo la selectividad a hidrocarburos. Este resultado del reactor de membrana está, además, en relación con lo que ya se adelantaba en el capítulo III, al discutir los experimentos en blanco; al aumentar la temperatura siempre crece la actividad de la membrana, a 750 °C su participación es muy importante en el resultado final del reactor, cuando hay O₂ presente, y puede enmascarar el efecto beneficioso que cabe esperar de la distribución de O₂ en el reactor de membrana.

Tabla IV.11. Condiciones de operación para el catalizador 3 % Li/MgO (B). Experimentos de variación del tiempo espacial.

Reactor	T _N (°C)	CH ₄ /O ₂	W (g)	Curvas de las figuras IV.17-20
RMCA	670	3	2.84	RMCA-670
RCPA	670	3	2.84	RCPA-670
RMCA	690	4	2.42	RMCA-690
RCPA	690	4	2.42	RCPA-690
RMCA	750	4	3.00	RMCA-750
RCPA	750	4	3.00	RCPA-750

Como se dijo en el capítulo III, la participación de la membrana en el resultado final del reactor, para una temperatura determinada, puede minimizarse utilizando flujos altos, de modo que se diluyan los productos de combustión, formados sobre la membrana, con los productos de acoplamiento, formados sobre el catalizador con mayor selectividad a hidrocarburos. Esto puede observarse para los reactores de membrana en las figuras IV.19 y IV.20: la selectividad aumenta cuando decrece la conversión de CH₄, y ésta decrece al aumentar el flujo total (figura IV.17). Por otro lado, la tendencia del catalizador es proporcionar mayores selectividades a temperaturas más elevadas, dentro de ciertos límites.

En consecuencia, al analizar los resultados del reactor de membrana se debe considerar la presencia de dos sólidos con actividades y selectividades distintas: la membrana y el catalizador; ambos participan en la reacción y el óptimo funcionamiento

del reactor de membrana depende de los dos. En los capítulos siguientes se incidirá de nuevo sobre este punto y se discutirán los procedimientos para mejorar el funcionamiento del sistema catalizador-membrana.

También se ha comparado el funcionamiento de este catalizador en reactores cilíndricos (figuras IV.21 a IV.24 y tabla IV.12). Dada la mayor capacidad de conversión que éstos tienen con respecto a los anulares, se ha preferido operar a temperaturas nominales inferiores. Además, se va a mantener fijo el flujo total y se variará la concentración de O_2 en la alimentación (dada como relación CH_4/O_2 ó, en las gráficas, como $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$). Con esto se conseguirá, como se ha hecho en buena parte de los resultados presentados hasta ahora, que la conversión de CH_4 varíe en un intervalo amplio, lo que facilitará el análisis de las curvas de selectividad frente a conversión.

Tabla IV.12. Condiciones de operación utilizadas con el catalizador 3 % Li/MgO (B). Experimentos de variación del valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$.

Reactor	T_N (°C)	F (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras IV.21-24
RMCC	660	350	4.84	RMCC-660
RMCC	690	350	4.84	RMCC-690
RMCC	720	350	4.84	RMCC-720
RCAC	660	350	5.33	RCAC-660
RCAC	690	350	5.33	RCAC-690
RCAC	720	350	5.33	RCAC-720

La influencia de la temperatura es distinta en el reactor convencional que en el de membrana. En el primero, dados los altos valores de conversión de O_2 , apenas supone cambios en las conversiones (figuras IV.21 y IV.22) de CH_4 , que a 690 y 720 °C son casi equivalentes. Las selectividades y las curvas de selectividad-conversión obtenidas en los reactores convencionales (figuras IV.23 y IV.24) son también, en la práctica, independientes de la temperatura. Por el contrario, en el reactor de membrana el valor de la selectividad, para una misma conversión, puede variar con la temperatura en cuatro puntos porcentuales, y también los valores de conversión cambian con la temperatura. Lo que está sucediendo en el reactor convencional es que conforme aumenta la temperatura el punto caliente, que se supone que hay en la primera parte del lecho de catalizador, se desplaza hacia la entrada, el O_2 se convierte antes y la longitud de lecho efectivo disminuye. Sin embargo, una vez agotado el O_2 un mayor valor de temperatura no aumenta la conversión de CH_4 ni varía la selectividad a hidrocarburos. En cambio, en el

reactor de membrana un aumento de la temperatura nominal se traduce en un aumento más equilibrado de la temperatura en todo el lecho de catalizador, que recibe una distribución aproximadamente homogénea de O_2 , por lo que la conversión de CH_4 varía algo más que en el reactor convencional. En cuanto a las mejores selectividades, comparando uno y otro reactor, no hay grandes diferencias en estos experimentos. Hay que tener en cuenta que, dada la baja conversión de O_2 que se alcanza en el reactor de membrana, la concentración de O_2 es alta en todo el reactor (sobre todo a la salida), por lo que se opera en condiciones alejadas del óptimo.

IV.3.3. 3 % Li/0.33 % Sn/MgO (B).

Ya se vio que este catalizador, aunque ha sido descrito en la bibliografía como bastante activo a temperaturas bajas, no se diferenciaba mucho del Li/MgO, al menos en lo que a actividad se refiere.

Los resultados correspondientes al catalizador Li/Sn/MgO se encuentran en las figuras IV.25 a IV.28 y en la tabla IV.13. Las diferencias claras entre los dos tipos de reactor (RMCC y RCPC) están en las conversiones de O_2 y en las selectividades a hidrocarburos. El reactor convencional es capaz de convertir todo el O_2 , y este O_2 de más que reacciona con respecto al reactor de membrana se utiliza, aparte de para aumentar un poco la conversión de CH_4 (figura IV.25), para producir óxidos de carbono, como puede deducirse de las figuras IV.27 y IV.28, donde, en todo el intervalo de conversión de CH_4 , la selectividad del reactor de membrana está por encima de la del reactor convencional con aumentos de hasta 15-20 puntos porcentuales.

Tabla IV.13. Condiciones de operación para el catalizador 3 % Li/ 0.33 % Sn/MgO (B).

Reactor	T_N (°C)	F (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras IV.25-28
RMCC	660	300	3.03	RMCC
RCPC	660	300	3.03	RCPC

Las curvas de selectividad-conversión de ambos reactores se juntan por los extremos, a bajas y a altas conversiones, y su mayor separación estaría cerca del 30 % de conversión de CH_4 . En realidad, se puede decir que la curva "RCPC", correspondiente al reactor convencional, tiene una pendiente casi constante y que es la curva "RMCC", del reactor de membrana, la que por ambos extremos se aproxima. A bajas conversiones de

CH₄ se manifiesta el efecto de la membrana activa y la selectividad a hidrocarburos es menor de lo que cabría esperar; a altas conversiones de CH₄ (que se obtienen con altas concentraciones de O₂) el O₂ no convertido en el reactor de membrana va acumulándose hacia su salida (hay que tener en cuenta que aunque la conversión de O₂ tenga un valor aproximado del 85 % en todo el experimento al aumentar $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ se está introduciendo mayor cantidad de O₂ en el reactor), donde mayor es la concentración de productos de acoplamiento susceptibles de oxidación. A conversiones de CH₄ intermedias estos efectos pierden importancia y la distribución de O₂ se traduce en una clara mejora del reactor de membrana sobre el reactor convencional de lecho fijo.

IV.3.4. 3 % Li/3 % Na/MgO (B).

Ya se vio cómo este catalizador daba buenos resultados a temperaturas nominales bajas. En este caso (tabla IV.14) en el experimento se utilizó la temperatura óptima de funcionamiento del reactor de membrana para comparar los resultados de los reactores de membrana y convencional.

Tabla IV.14. Condiciones de operación para el catalizador 3 % Li/ 3 % Na/MgO (B).

Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras IV.29-32
RMCC	600	300	3.38	RMCC-600
RMCC	630	300	3.38	RMCC-630
RMCC	660	300	3.38	RMCC-660
RCPC	630	300	3.38	RCPC-630

Como en anteriores ocasiones la conversión en el reactor convencional es mayor (figuras IV.29 y IV.30) que en el reactor de membrana a cualquiera de las temperaturas ensayadas (tabla IV.14). En cuanto al reactor de membrana la conversión de CH₄ es mayor a 630 que a 660 °C, al igual que la selectividad a hidrocarburos (figuras IV.31 y IV.32). La temperatura óptima de 630 °C para el reactor de membrana supone que por debajo y por encima de esta temperatura sería el catalizador el que funcionase de forma deficiente, ya que 660 °C es una baja temperatura para que la actividad de la membrana fuese determinante en dicho óptimo. Esto confirmaría al catalizador Li/Na/MgO como un buen catalizador a temperaturas moderadas.

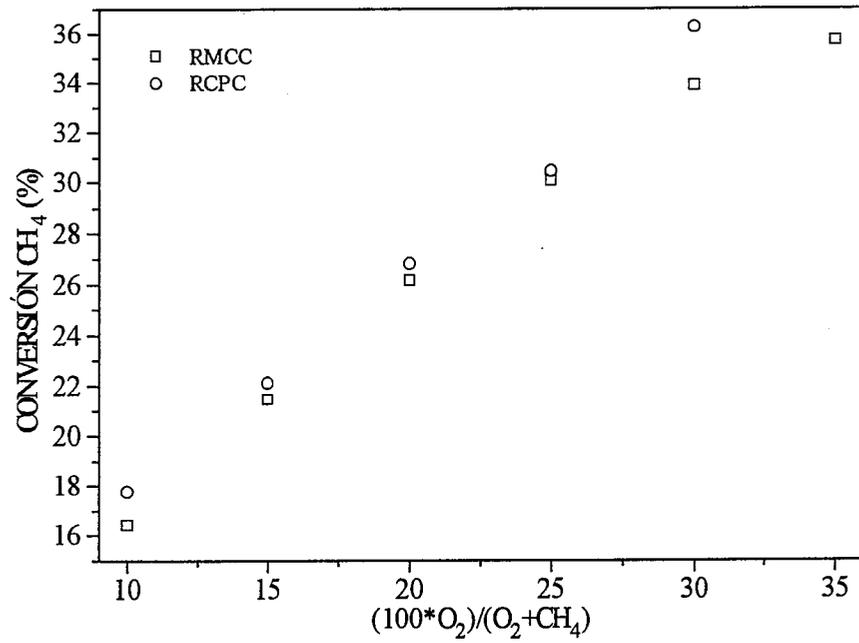


Figura IV.25. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el catalizador Li/Sn/MgO (tabla IV.13). T= 660 °C, F= 300 cm³/min.

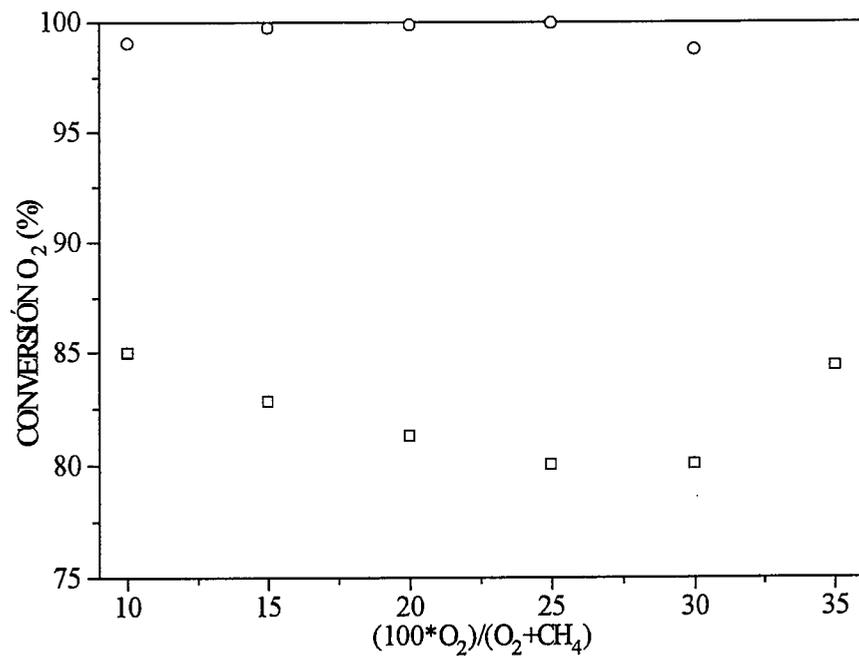


Figura IV.26. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.25.

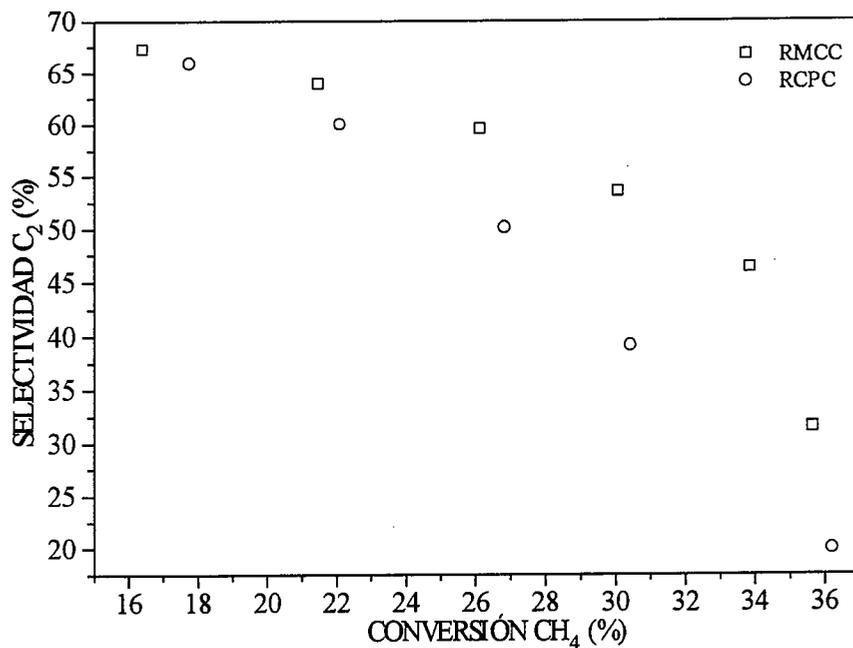


Figura IV.27. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/Sn/MgO (tabla IV.13). T= 660 °C, F= 300 cm³/min.

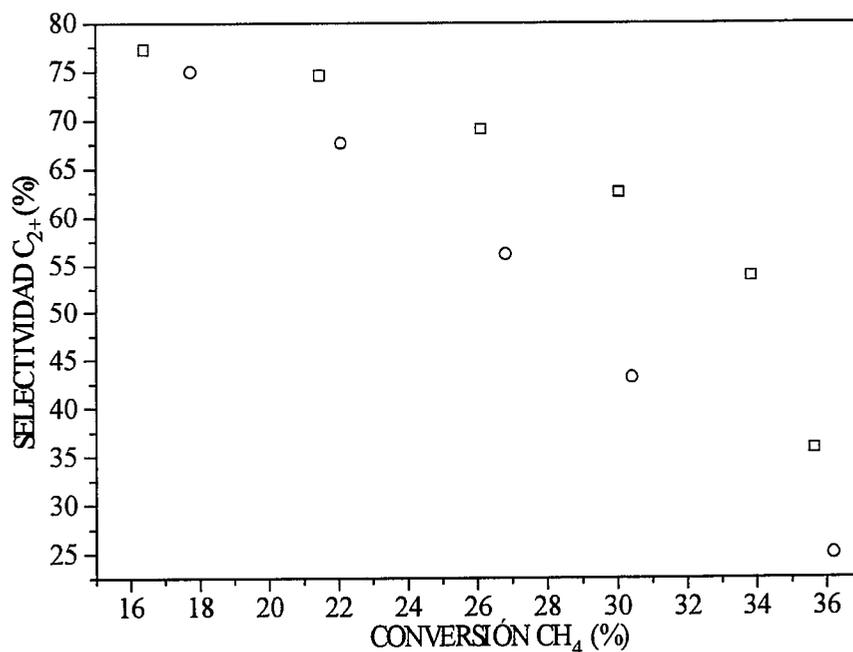


Figura IV.28. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.27.

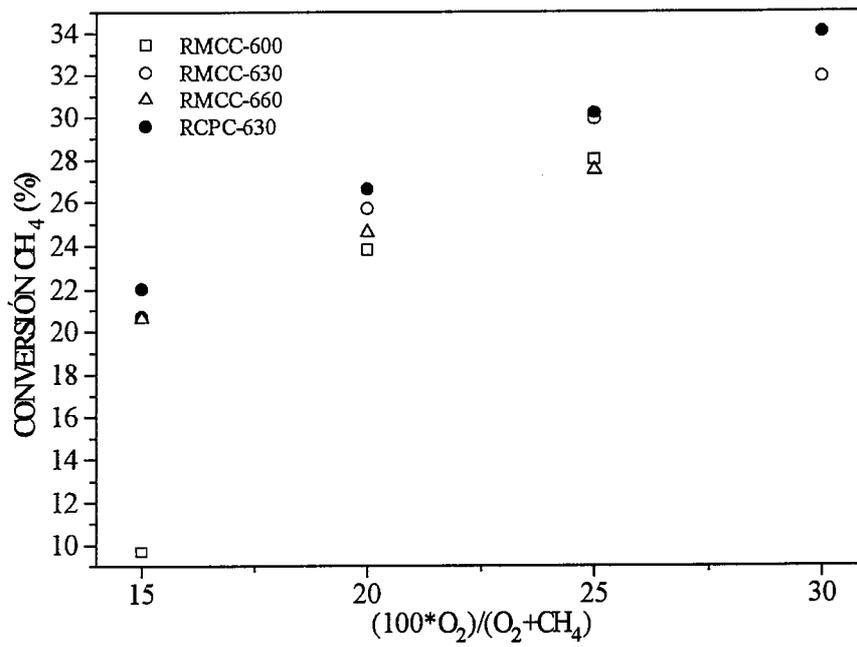


Figura IV.29. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el catalizador Li/Na/MgO (tabla IV.14). F= 300 cm³/min.

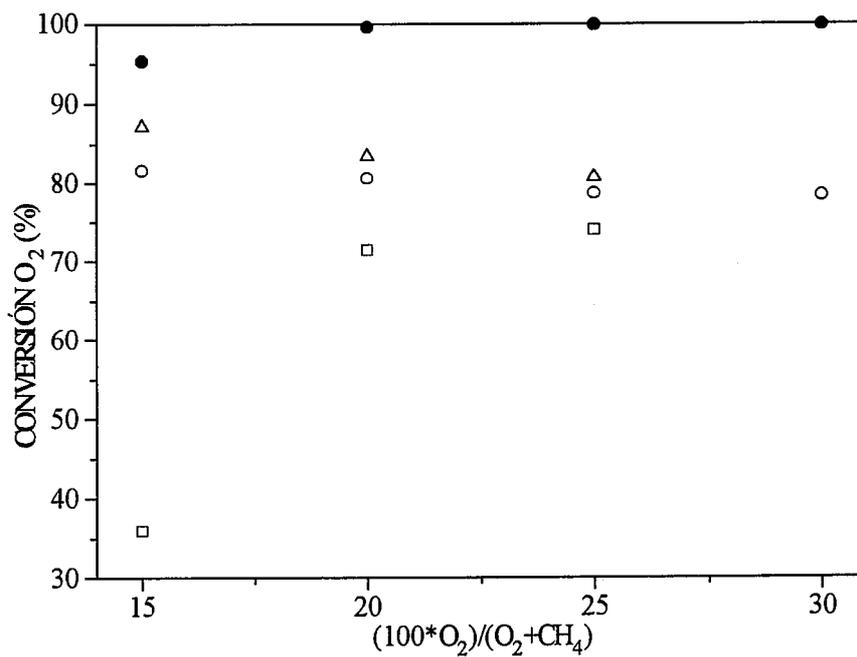


Figura IV.30. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el catalizador Li/Na/MgO (tabla IV.14). Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.29.

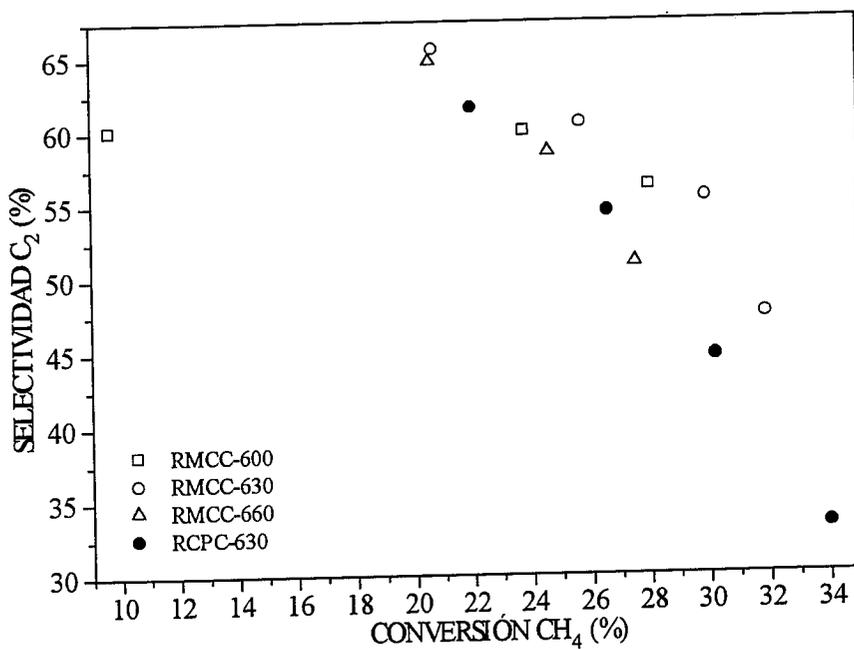


Figura IV.31. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/Na/MgO (tabla IV.14). F= 300 cm³/min.

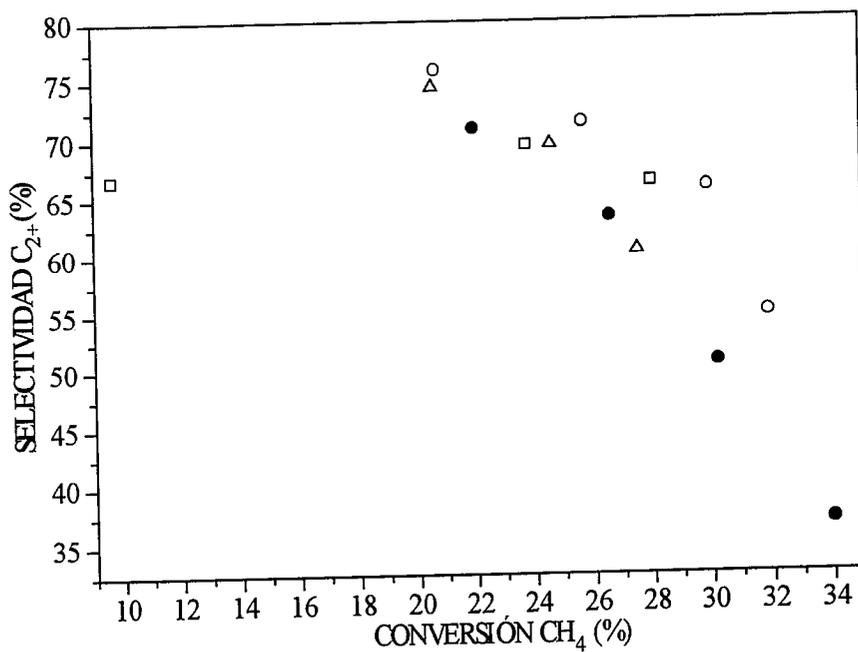


Figura IV.32. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/Na/MgO (tabla IV.14). Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.31.

Al comparar las curvas "RMCC-630" y "RCPC-630" de las figuras IV.31 y IV.32 se encuentra el mismo comportamiento que con el catalizador Li/Sn/MgO: las curvas se aproximan a altas y a bajas conversiones de CH₄ y se separan a conversiones intermedias. La magnitud de este máximo alejamiento debería depender del catalizador, y estar relacionada con la diferencia existente en los órdenes de reacción con respecto al O₂ en la reacción de combustión y en la de formación de C₂H₆ a favor de la primera. Cuanto mayor fuera la diferencia entre estos dos órdenes de reacción mayor sería la mejora que cabría esperar del reactor de membrana sobre el convencional en la zona de conversiones intermedias, donde la importancia de los dos efectos adversos mencionados (reacciones sobre la membrana y acumulación de O₂ no reaccionado en la segunda mitad del reactor) se minimiza.

IV.3.5. 4 % Li/2 % La/MgO (B).

Con este catalizador también se obtuvieron unos resultados aceptables en las pruebas preliminares, si bien los datos de las figuras IV.33 a IV.36 no muestran una diferencia favorable al reactor de membrana. Las condiciones de operación, que se muestran en la tabla IV.15, permiten que se consiga una alta conversión de O₂ (figura IV.33) en el reactor convencional, mientras que en el reactor de membrana siempre queda mucho O₂ por convertir, lo que es una circunstancia desfavorable y podría justificar que las curvas de selectividad-conversión (figuras IV.35 y IV.36), para ambos tipos de reactores, discurren agrupadas.

Tabla IV.15. Condiciones de operación para el catalizador 4 % Li/ 2 % La/MgO (B).

Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras IV.33-36
RMCC	660	350	5.53	RMCC
RCPC	660	350	5.53	RCPC

Por otra parte, también podría ser que el Li/La/MgO fuese un buen catalizador, pero que entre los valores de sus órdenes de reacción para las reacciones de combustión y de dimerización oxidativa, con respecto a la presión parcial de O₂, no haya la diferencia adecuada para obtener mejoras significativas al utilizar un reactor de membrana.

IV.3.6. 50 % mol Na/Sm₂O₃.

El catalizador Na/Sm₂O₃ también fue uno de los que proporcionaron buenos resultados en los experimentos preliminares. Sin embargo, el valor de la selectividad, para una conversión de CH₄ determinada, obtenido en el reactor convencional cilíndrico, en los experimentos que se presentan en este apartado (tabla IV.16), es menor que el que se obtuvo en las pruebas preliminares con el reactor anular. Esto puede deberse a que parte del catalizador utilizado en este experimento provenía del experimento anterior (3.61 g de los 5.01 g que se dan en la tabla IV.16); es decir, la fracción correspondiente al catalizador usado podría haberse desactivado. Algunas posibles causas de desactivación serían la pérdida de Na o el paso de la estructura cúbica a la monoclinica con incorporación de Na, como ya se ha dicho. También la diferencia entre estos experimentos y los de las pruebas preliminares podría deberse a que en este caso el reactor convencional cilíndrico sea demasiado activo. Se observa en la figura IV.37 que en este reactor la conversión de CH₄ aumenta, en vez de descender, al disminuir el tiempo espacial y, siempre, con unas conversiones de O₂ del 100 %: parece que al aumentar el flujo la temperatura del punto caliente crecería hasta hacer que prepondere la oxidación total sobre la formación de hidrocarburos. Así, en el reactor convencional, la selectividad total a hidrocarburos (figura IV.40) a tiempo espacial 0.5 g·s/cm³ es de menos del 30 %, mientras que a 3 g·s/cm³ era del 50 %.

Tabla IV.16. Condiciones de operación para el catalizador 50 % mol Na/Sm₂O₃.

Reactor	T _N (°C)	CH ₄ /O ₂	W (g)	Curvas de las figuras IV.37-40
RMCC	660	4	5.01	RMCC
RCPC	660	4	5.01	RCPC

En este caso no hay solapamiento en las conversiones de CH₄ obtenidas en los reactores de membrana y convencional, por lo que no se han representado las curvas selectividad-conversión como en los casos anteriores. Se puede contemplar una vez más el efecto beneficioso de la distribución de O₂ en el reactor de membrana; mientras en el reactor convencional, al disminuir el tiempo espacial, la selectividad a hidrocarburos cae por debajo del 30 %, en el de membrana llega a ser del 70 %.

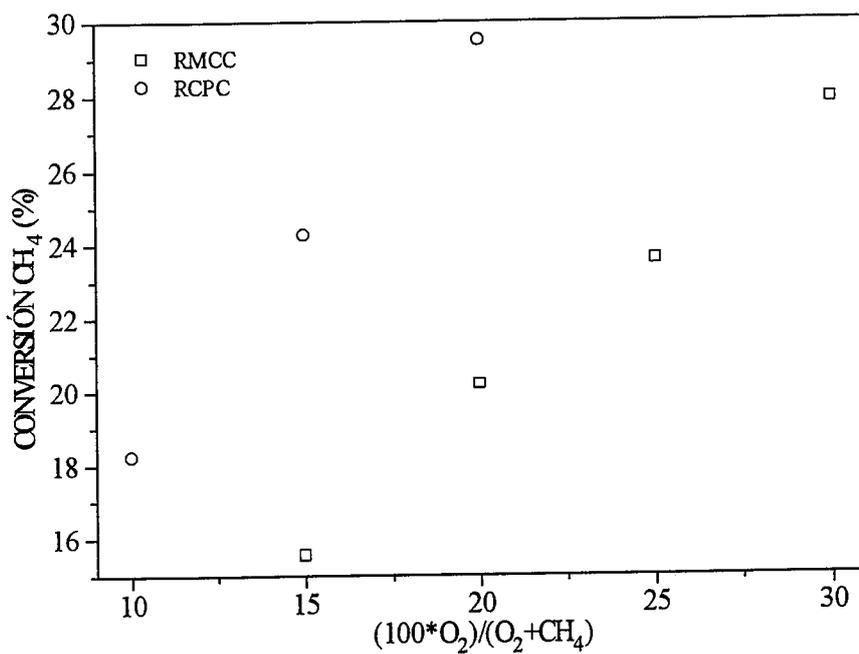


Figura IV.33. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$ para el catalizador Li/La/MgO (tabla IV.15). T= 660 °C, F= 350 cm³/min.

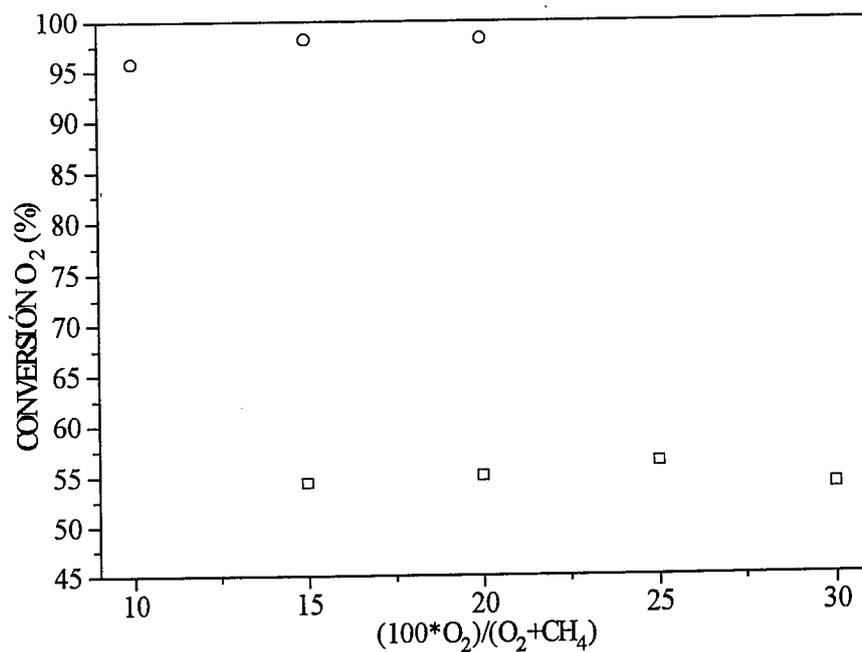


Figura IV.34. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.33.

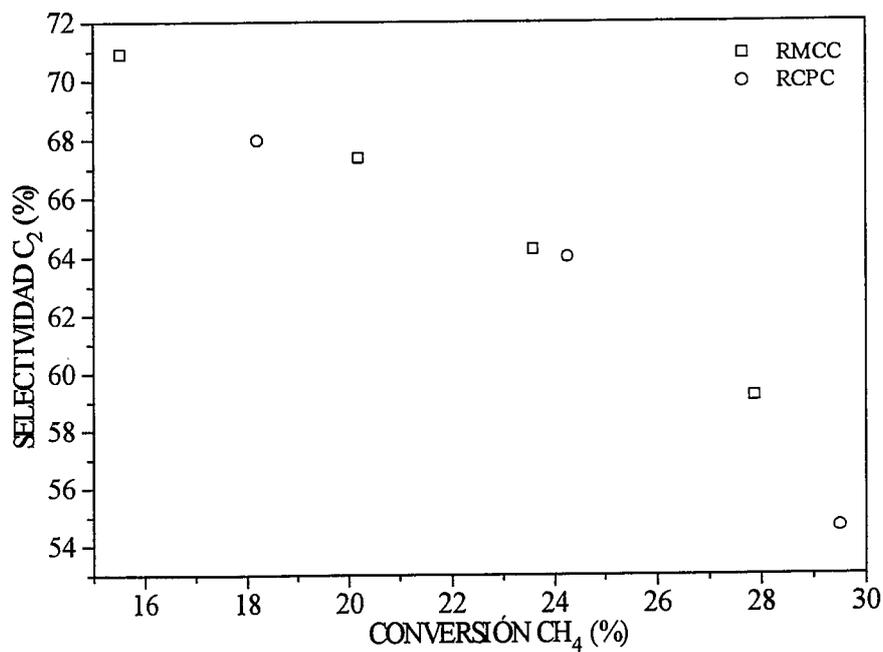


Figura IV.35. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Li/La/MgO (tabla IV.15). T= 660 °C, F= 350 cm³/min.

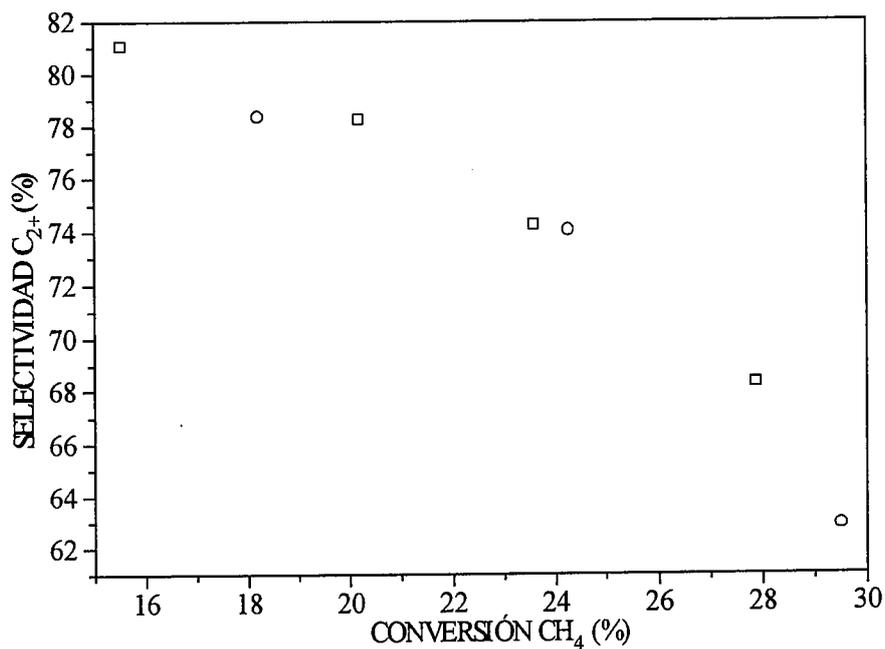


Figura IV.36. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.35.

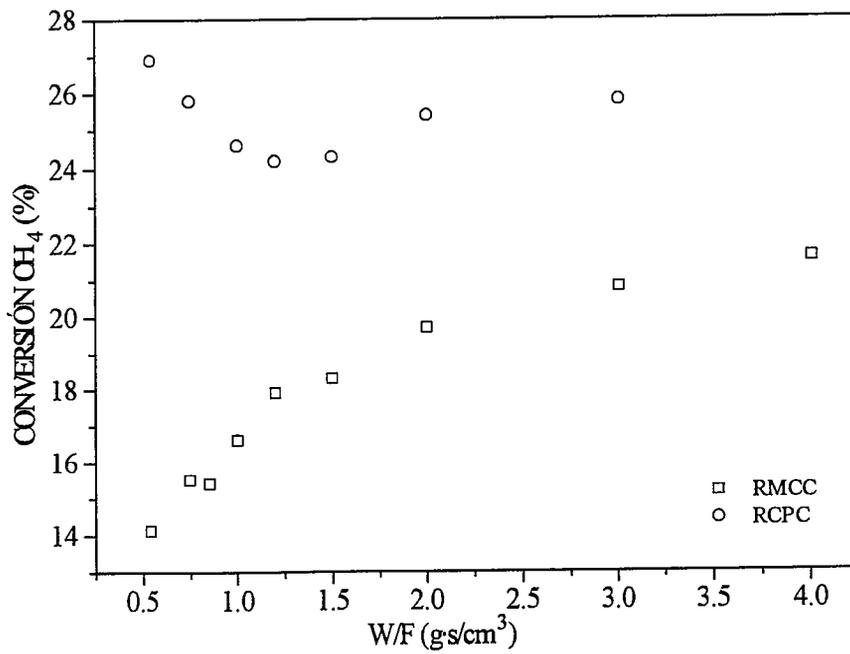


Figura IV.37. Conversión de CH₄ frente a W/F para el catalizador Na/Sm₂O₃ (tabla IV.16). T= 660 °C, CH₄/O₂= 4.

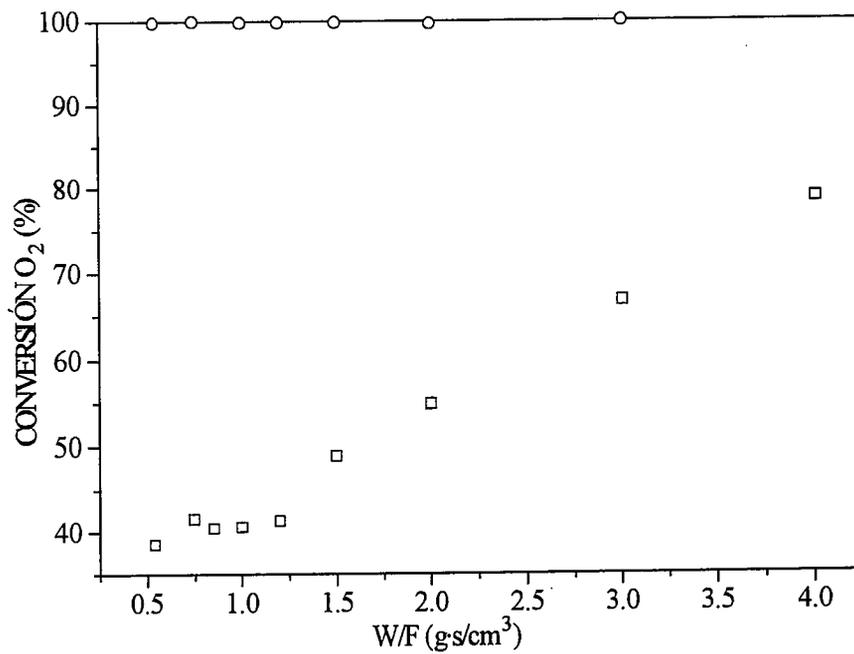


Figura IV.38. Conversión de O₂ frente a W/F. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.37.

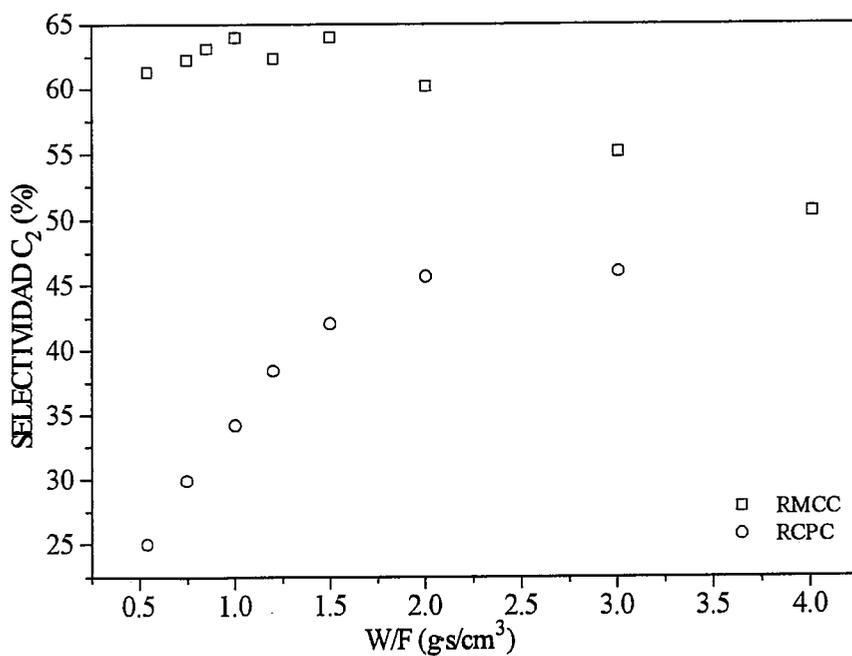


Figura IV.39. Selectividad a C₂ frente a W/F para el catalizador Na/Sm₂O₃ (tabla IV.16).
T= 660 °C, CH₄/O₂= 4.

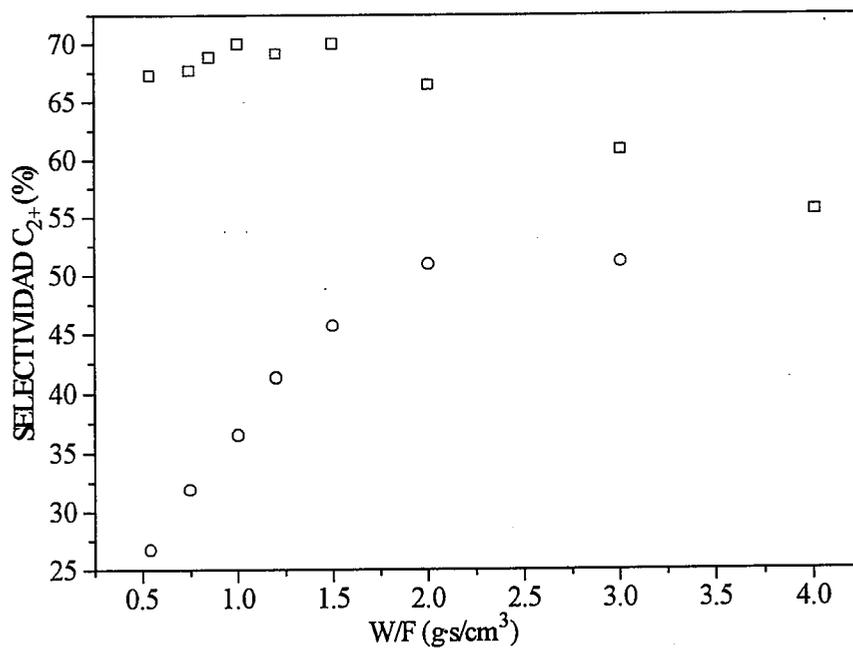


Figura IV.40. Selectividad a C₂₊ frente a W/F. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.39.

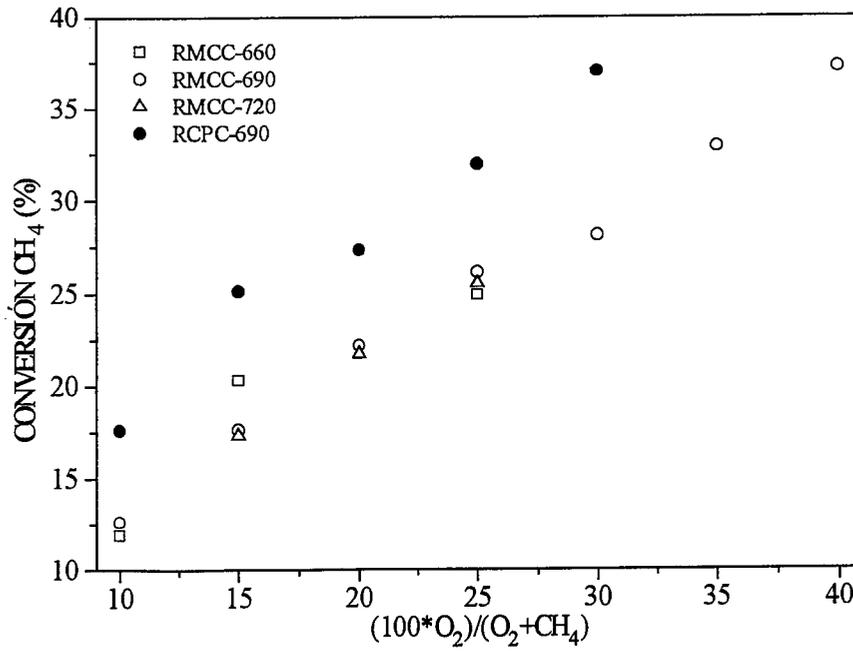


Figura IV.41. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el catalizador Na/W/MnSiO₂ (tabla IV.17). F= 300 cm³/min.

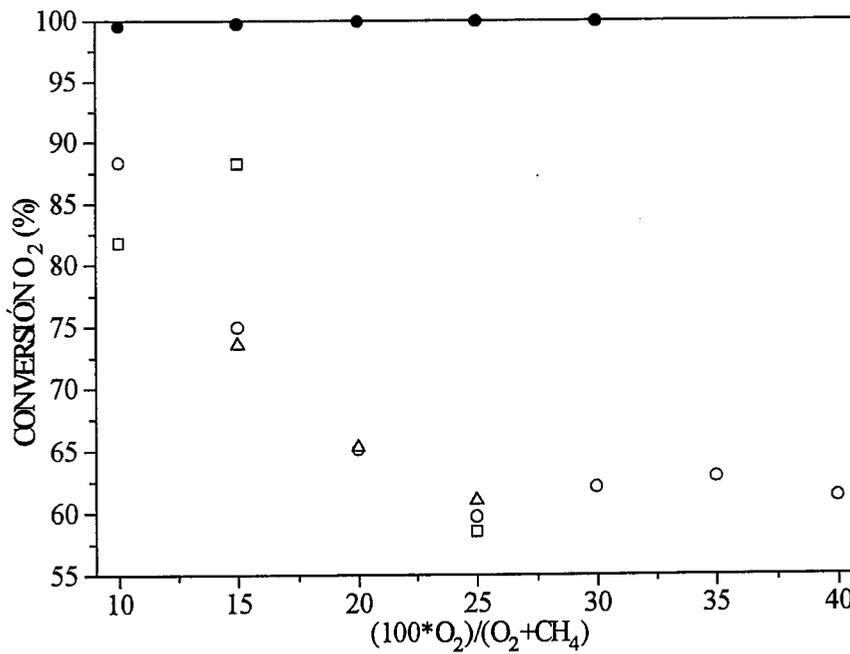


Figura IV.42. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.41.

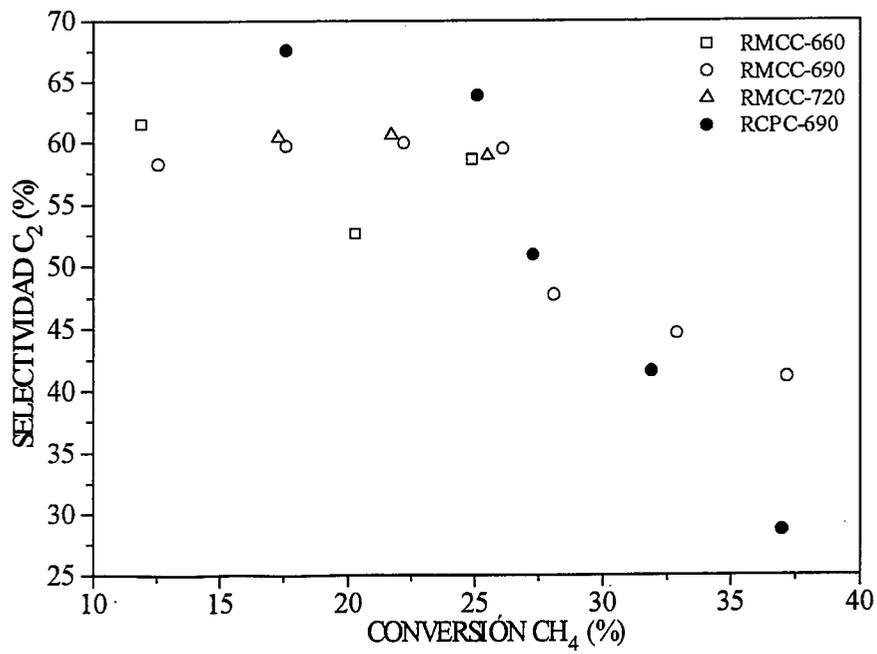


Figura IV.43. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para el catalizador Na/W/MnSiO₂ (tabla IV.17). F= 300 cm³/min.

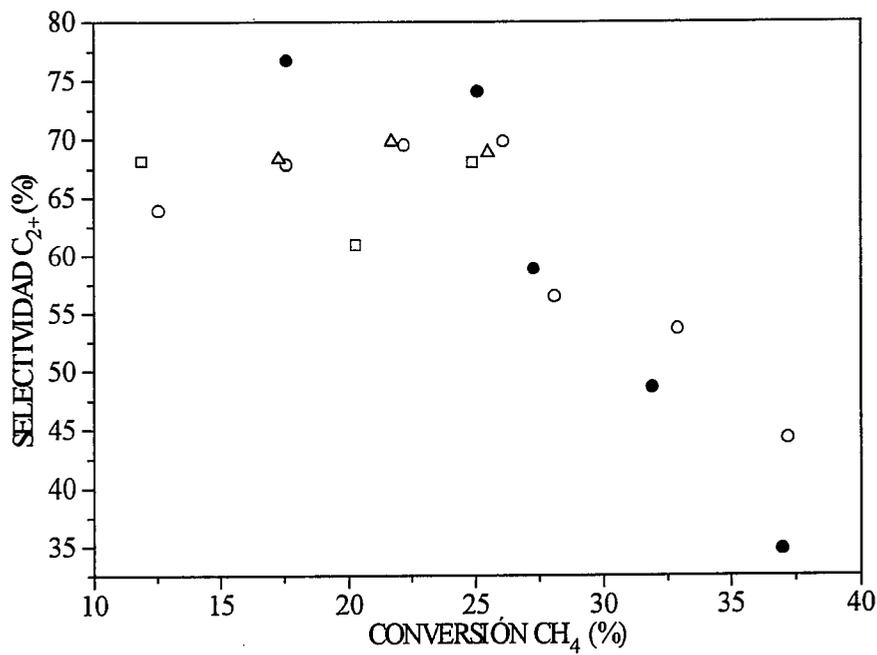


Figura IV.44. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IV.43.

IV.3.7. Na/W/Mn/SiO₂ (10 % Na₂WO₄ y 0.80 % de Mn₂(NO₃)₂ sobre SiO₂).

En primer lugar, se buscó la temperatura óptima de funcionamiento del reactor de membrana entre 660, 690 y 720 °C (tabla IV.17). En el caso del reactor de membrana, como puede verse en las figuras IV.41 a IV.44, no hay muchas diferencias entre las conversiones de CH₄ y de O₂ y las selectividades a C₂ y a C₂₊ para cualquiera de las tres temperaturas ensayadas. Por esto último se escogió la temperatura intermedia de 690 °C para comparar el funcionamiento del reactor de membrana y del reactor convencional.

Tabla IV.17. Condiciones de operación para el Na/W/Mn/SiO₂.

Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras IV.41-44
RMCC	660	300	3.05	RMCC-660
RMCC	690	300	3.05	RMCC-660
RMCC	720	300	3.05	RMCC-720
RCPC	660	300	3.05	RCPC-660

Las conversiones de CH₄ y de O₂ siguen las tendencias observadas en los catalizadores precedentes. En cuanto a las curvas selectividad-conversión "RMCC-660" y "RCPC-660" (figuras IV.43 y IV.44), es decir, la del reactor de membrana y la del convencional, se cruzan alrededor del 25 % de conversión. A conversiones menores del 25 % el reactor convencional da mejores resultados y a conversiones mayores del 25 % sucede lo contrario, además las curvas no se juntan como en otros casos a las conversiones más altas del intervalo investigado. En realidad, la curva del reactor convencional tiene una pendiente casi constante, el comportamiento anormal lo da el reactor de membrana, cuya curva de selectividad-conversión pasa por un máximo. Lo que sucede en el reactor de membrana se puede explicar considerando que la más alta conversión de O₂, que se da con valores bajos de (100*O₂)/(O₂+CH₄), se invierte en producir óxidos de carbono, tal como se refleja en la figura IV. 44.

IV.4. Selección de un catalizador para el estudio de la reacción de A.O.M. en el reactor de membrana.

Se ha llegado a este punto tras haber probado una larga lista de catalizadores en un reactor convencional de lecho fijo. De esa lista se eligieron aquéllos que prometían un

mejor resultado para hacer un estudio comparativo de su funcionamiento en reactor de membrana y en reactor convencional. Dicho estudio ha sido más exhaustivo en algunos catalizadores que en otros, en función de las posibilidades de mejora que los distintos experimentos ponían de manifiesto. En este apartado se va a comparar el funcionamiento del reactor de membrana con cada uno de los catalizadores, como paso previo a la selección de uno de ellos para un estudio más amplio en reactor de membrana.

Tabla IV.18. Condiciones utilizadas con los mejores catalizadores de acuerdo a los resultados expuestos en el apartado IV.3.

Catalizador	Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de la figura IV.45
Li/MgO	RMCC	720	350	4.84	Li/MgO
Li/Sn/MgO	RMCC	660	300	3.03	Li/Sn/MgO
Li/Na/MgO	RMCC	630	300	3.38	Li/Na/MgO
Li/La/MgO	RMCC	660	350	5.53	Li/La/MgO
Na/W/Mn/SiO ₂	RMCC	690	300	3.05	Na/W/Mn/SiO ₂

En la figura IV.45 y en la tabla IV.18 se muestran los resultados correspondientes a los mejores catalizadores, de acuerdo con los experimentos descritos en el apartado IV.3. No se han incluido ni el catalizador Li/MgO (A), cuyos resultados son inferiores a los del Li/MgO (B), ni el Na/Sm₂O₃, cuyos resultados son inferiores a los del resto de catalizadores probados en reactor de membrana.

De los resultados que aparecen en la figura IV.45, los del catalizador Na/W/Mn/SiO₂ sólo se asemejan a los otros resultados a conversiones de CH₄ mayores del 25 %, y son mucho peores a conversiones por debajo del 25 %. Descartado el catalizador Na/W/Mn/SiO₂, los cuatro catalizadores que quedan están todos basados en el Li/MgO, son modificaciones suyas. Por otra parte, el Li/MgO es el catalizador más estudiado de todos los que se han utilizado en el proceso de A.O.M. Esto añade un motivo de peso para elegir el Li/MgO, ya que, además de producir excelentes resultados en el proceso de A.O.M. (figura IV.45), existe una amplia base de datos en la bibliografía con la que poder comparar nuestros resultados experimentales, así como numerosos estudios de caracterización fisico-química que ayudan a interpretar las tendencias observadas. Por esto se ha seleccionado el catalizador Li/MgO para continuar el presente trabajo de investigación.

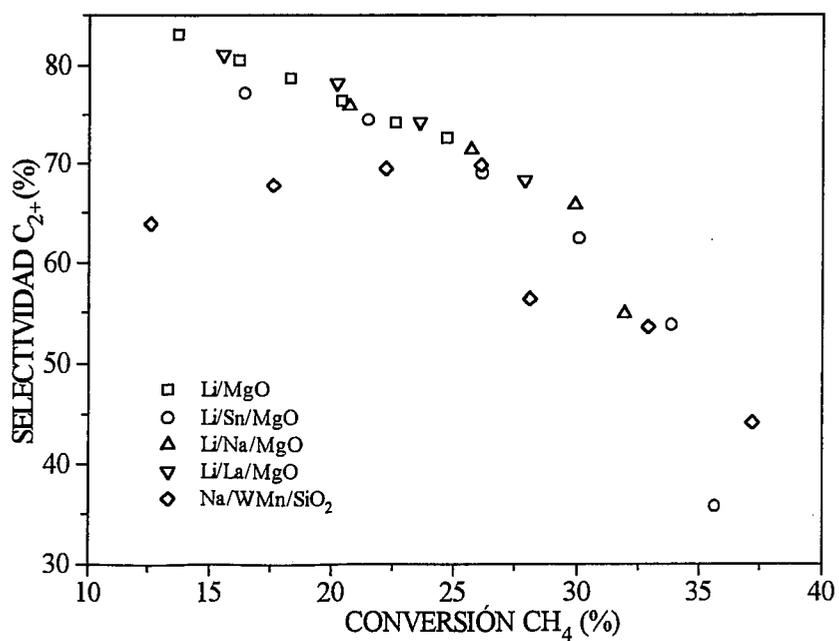
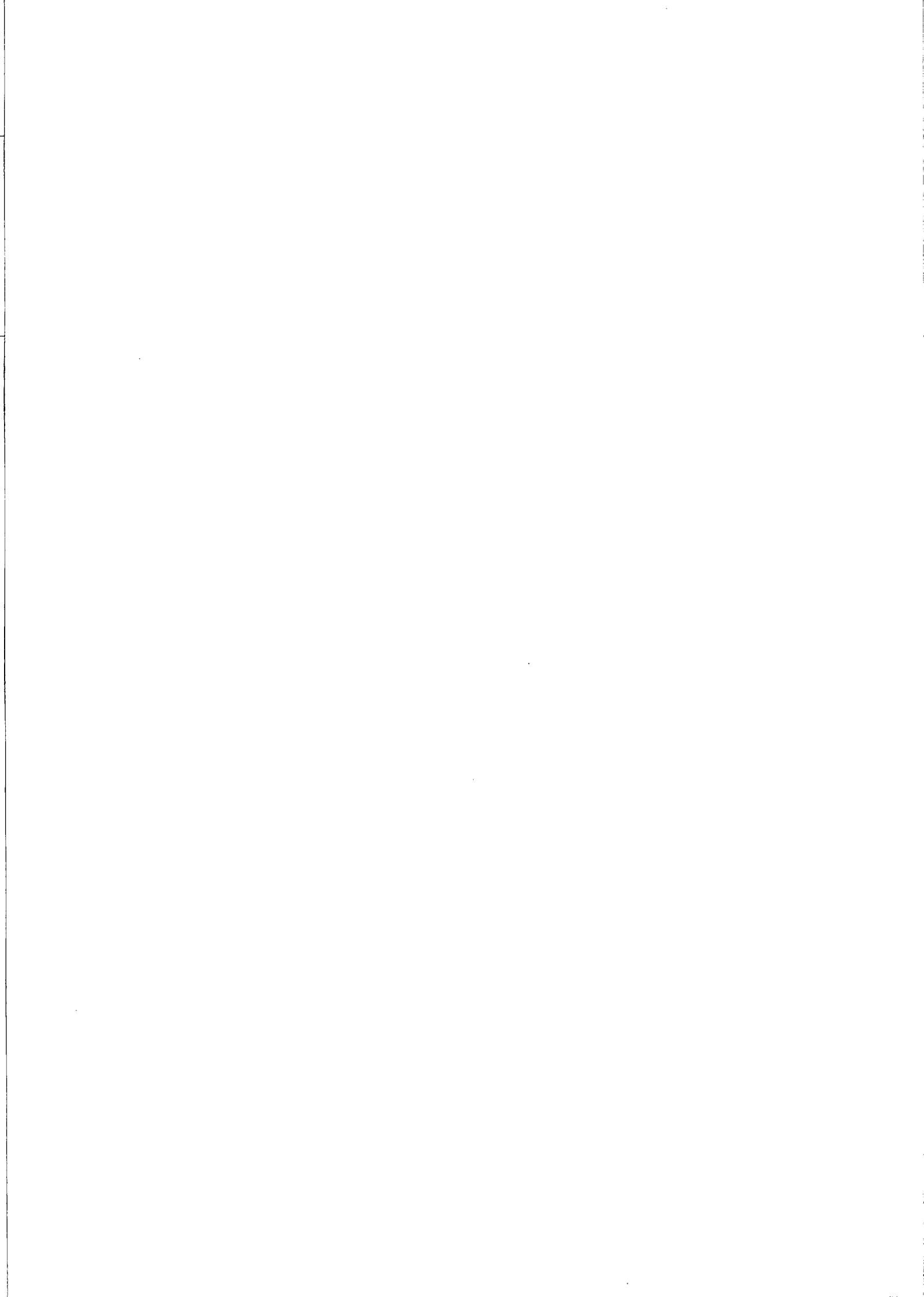


Figura IV.45. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄ para los catalizadores de la tabla IV.18.

CAPÍTULO V.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL REACTOR DE MEMBRANA.

V.1. Introducción. V.2. Estabilidad del catalizador Li/MgO en los reactores RMCA y RCAA. V.2.1. Estabilidad del catalizador en el RMCA. V.2.2. Estabilidad del catalizador en el RCAA. V.3. Influencia de las condiciones de operación en el reactor de membrana. V.3.1. Resultados con perfiles simétricos de temperatura. V.3.2. Resultados con perfiles no simétricos de temperatura. V.4. Influencia de la geometría del lecho de catalizador. V.4.1. Influencia de la sección del lecho de catalizador. V.4.2. Influencia de la longitud del lecho de catalizador. V.5. Influencia de las dimensiones del lecho de catalizador y del material de la pared en el reactor convencional. V.6. Funcionamiento comparado de las configuraciones anular y cilíndrica en los reactores de membrana y convencional. V.7. Influencia de la impregnación de la membrana en los correspondientes reactores. V.8. Funcionamiento óptimo del reactor de membrana. V.9. Discusión de las curvas de selectividad frente a conversión en los reactores de membrana.



V. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL REACTOR DE MEMBRANA.

En los capítulos II y III se ha visto que es posible modificar las propiedades de permeación y las propiedades catalíticas del tubo cerámico utilizado. De cualquier modo, las modificaciones que se han descrito no son capaces de eliminar por completo la acidez del material con que está hecho el tubo poroso. Esta acidez hace que el tubo poroso, que constituye la membrana cerámica, sea activo fundamentalmente para la oxidación total, creciendo siempre su actividad con la temperatura.

En el capítulo IV se decía que, a la hora de elegir un catalizador, para constituir el reactor de membrana, iba a ser necesario tener muy presente la actividad de la membrana y la evolución de esta actividad con la temperatura. También se decía que el funcionamiento óptimo de un reactor de membrana en el proceso de A.O.M. pasaría por alcanzar un compromiso en cuanto a la contribución de los dos sólidos que intervienen en la reacción: la membrana y el catalizador. El capítulo IV concluyó con la selección del catalizador Li/MgO como el más idóneo para seguir adelante con el presente estudio.

En este capítulo V se va a explorar la influencia de las condiciones de operación en el reactor de membrana. Se discutirán algunos experimentos cuyos resultados clarificarán los efectos de las condiciones de operación y de la configuración del lecho de catalizador. De acuerdo con la selección realizada, el catalizador con que se realizaron todos los experimentos de este capítulo es el Li/MgO. En primer lugar, se van a estudiar las estabilidades de los reactores de membrana y convencional. Seguidamente, se examinará la influencia de las condiciones de operación en el reactor de membrana (temperatura, tiempo de residencia y relación CH_4/O_2). En tercer lugar, la influencia de las dimensiones del lecho de catalizador, tanto en el reactor de membrana como en el reactor convencional. En la siguiente sección se comparará el funcionamiento de las configuraciones cilíndrica y anular en los reactores de membrana y convencional. Después se explorará la región del funcionamiento óptimo del reactor de membrana. Por último, se discutirá la forma de las curvas de selectividad-conversión obtenidas en los apartados anteriores.

V.1. Introducción.

Es preciso advertir, antes de pasar a ver el contenido de este capítulo, una serie de cuestiones que atienden a la reproducibilidad de los experimentos. En general, todas las membranas utilizadas en los experimentos de este capítulo han sido producidas de

igual modo. De no ser así las diferencias que hubiera se señalarían, sobre todo si fueran importantes para justificar un determinado resultado; por ejemplo, así se hará cuando en uno de los apartados se comparen los resultados obtenidos, en las mismas condiciones, con una membrana impregnada con Li (lo habitual) y con otra impregnada con Na.

Aparte de las diferencias que pudiesen existir de partida entre las membranas utilizadas, existen otras diferencias que se pueden ir derivando del envejecimiento que tiene lugar a medida que se realizan experimentos con una membrana dada. Lo ideal habría sido utilizar para cada uno de los experimentos una membrana recién preparada, pero esto es evidente que no fue posible. Cada experimento tiene una duración aproximada de unas 8 horas, además comprende un calentamiento progresivo hasta la temperatura de reacción y, después, un enfriamiento hasta la temperatura ambiente del laboratorio.

Con cada membrana se han realizado, por término medio, unos 7 experimentos antes de que en ella se produzcan grietas o fracturas por los sucesivos cambios de temperatura. Al finalizar cada uno de los experimentos tenemos una membrana que va siendo expuesta cada vez más tiempo a temperaturas elevadas (600-850 °C) y a mayor número de calentamientos y enfriamientos. Se podría decir que después de cada experimento la membrana es distinta. De hecho eso se confirma en los resultados del capítulo III.

Ahora redúzcase el análisis a los 14 cm que mide la pared permeable de una membrana. A la temperatura nominal de 750 °C, como se vio en el capítulo II, los perfiles de temperatura, inherentes al horno eléctrico de dos fases que se utiliza para calentar el reactor, pasan por un máximo de temperatura. Es decir, a 750 °C están los dos extremos de la pared porosa, y la temperatura del resto de la membrana crece casi de forma simétrica hasta alcanzar el máximo, unos 70 °C más alto. Por esto en cada posición la pared de la membrana se encuentra sometida a una temperatura distinta, a un envejecimiento distinto. Esto podría originar tensiones e inhomogeneidades a lo largo de la pared permeable, mayores cuanto más usada hubiera sido una membrana en cuestión.

Ya se dijo en el segundo capítulo, concerniente al sistema experimental, que la calcinación estándar, realizada antes de utilizar una membrana como reactor, era de 6 horas a 800 °C. Además, esta calcinación se hacía tras cada ciclo de impregnación con Li, por lo que cabe esperar que de la sílice incorporada a la membrana una parte se encuentre sinterizada.

Tabla V.1. Relación de membranas de las que se presentan resultados en este capítulo.

Membrana	Tubo	Pretratamiento (i)	Nº de experimentos
M1	Al ₂ O ₃ , 200 nm	4 sol, 2 Li (ii)	11
M2	Al ₂ O ₃ , 200 nm	3 sol, 1 Li	10
M3	Al ₂ O ₃ , 200 nm	3 sol, 2 Li	8
M4	Al ₂ O ₃ , 200 nm	4 sol, 2 Li	8
M5	Al ₂ O ₃ , 12000 nm	5 sol, 3 Li	7
M6	Al ₂ O ₃ , 200 nm	2 sol, 1 Na (iii)	1
M7	Al ₂ O ₃ , 12000 nm	4 sol, 1 Li	6

(i) La nomenclatura para los pretratamientos es la que se dio en el apartado III.1, “sol” era un ciclo de deposición de sílice, “Li” un ciclo de impregnación con Li₂CO₃, y “Na” un ciclo de impregnación con Na₂CO₃.

(ii) Lo normal es someter al tubo cerámico a tres ciclos de pretratamiento con sol de sílice, cuando se supera este número el nuevo ciclo con sol de sílice es siempre seguido de otro de impregnación con Li.

(iii) En este caso en la primera etapa de impregnación con Na se sumergió la membrana 10 veces en una disolución saturada de Na₂CO₃, en vez del máximo de dos que se expuso en el apartado II.5.1.3. La cantidad de Na que se incorporó a la membrana fue mayor que la de Li en las impregnaciones con Li₂CO₃, de esta manera con sólo dos ciclos de tratamiento con sol de sílice el valor de permeación de la membrana se redujo a los niveles requeridos.

Estas aclaraciones permiten justificar pequeñas diferencias que puedan aparecer al cotejar resultados obtenidos con dos membranas diferentes, o con una misma membrana, en iguales o parecidas condiciones. No obstante, al realizar una serie de experimentos que estudiaban un determinado aspecto se procuró hacerlo con la misma membrana, es evidente que sin poder evitar su progresivo envejecimiento. En la tabla V.1 se enumeran las membranas de las que se presentan resultados en este capítulo. Se indica en esta tabla el número de experimentos realizados con cada una de las membranas, para dar una idea del envejecimiento de las membranas utilizadas. Quizá pueda parecer que la vida útil de las membranas es corta para poder utilizar el reactor de membrana en una planta industrial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las membranas han sido sometidas a muchos calentamientos y enfriamientos, durante las etapas de pretratamiento y durante los propios experimentos. Su vida sería, sin duda, mayor si sus condiciones de operación no variaran durante días o, incluso, meses, en la operación en estado estacionario. Por otra parte, un mayor interés en los ámbitos industriales por los reactores de membrana se traducirá en la síntesis de tubos cerámicos con unas características mecánicas acordes a

las necesidades del proceso, con lo cual se evitarían gran parte de los pretratamientos. Si además los tubos se fabricasen de un material inerte para la reacción, o incluso selectivo y activo, se evitarían todos los pretratamientos. No hay que olvidar que los tubos comerciales que aquí se manipulan están en su origen destinados a aplicaciones de filtración.

V.2. Estabilidad del catalizador Li/MgO en los reactores RMCA y RCAA.

La pérdida de actividad y selectividad del catalizador Li/MgO ha sido observada por numerosos autores, si bien se han propuesto diferentes mecanismos para explicarla. Mirodatos y cols. (1987 y 1989c) consideran a la sinterización como una de las causas por las que se desactiva el catalizador Li/MgO. Ésta puede originarse por el Li_2CO_3 , líquido a la temperatura de reacción, o por el H_2O y el CO_2 , productos de la reacción. La superficie sinterizada del catalizador estaría recubierta con especies Li_2CO_3 y Li_2O , que serían especies activas para la oxidación total frente a las especies producto de la asociación del Li y del óxido de Mg, activas para las reacciones de acoplamiento.

Por otra parte, Korf y cols. (1988 y 1990a) afirman que la desactivación de este catalizador se debe a la pérdida de Li en forma de Li_2SiO_3 o bien como la especie volátil LiOH. El primer compuesto se forma por el ataque del Li sobre el cuarzo de las paredes del reactor o sobre el cuarzo utilizado para diluir el catalizador. En las mismas condiciones de operación, el catalizador sin cuarzo alcanza el nivel de desactivación del catalizador con cuarzo (a igual cantidad en peso de uno y otro) más de 30 horas después. Estos autores, al no observar una variación significativa en la selectividad a hidrocarburos, aunque sí disminución en la conversión de CH_4 , deducen que la naturaleza de los centros activos, en el catalizador Li/MgO, casi no varía, si bien su número disminuye con el transcurso del tiempo. La estabilidad del reactor podría ser mejorada utilizando un reactor con pared de alúmina (Korf y cols. (1990b)), pero así no se evitaría la desactivación por formación de LiOH a partir del Li_2CO_3 y del H_2O producida en la propia reacción.

V.2.1 Estabilidad del catalizador en el RMCA.

En las figuras V.1 y V.2 se muestra la evolución de las conversiones y de las selectividades con el paso del tiempo para un reactor de membrana anular (RMCA) constituido por la membrana M1. Durante las casi 34 horas de experimentación las condiciones se mantuvieron constantes: $T_N = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$, y $125\text{ cm}^3/\text{min}$ de flujo total, siendo el tiempo espacial de $2.11\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$.

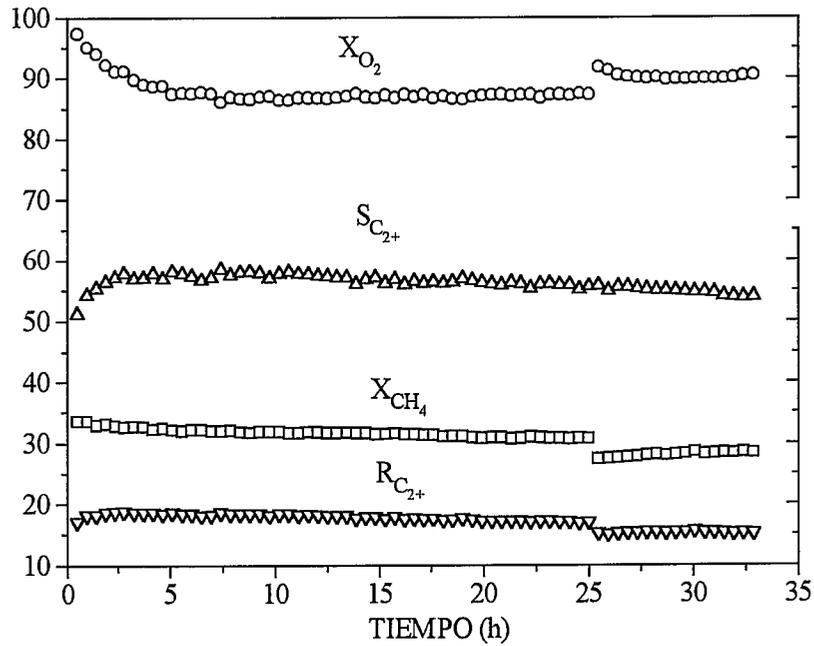


Figura V.1. Conversiones de CH_4 y de O_2 , selectividad y rendimiento a C_{2+} frente al tiempo en el RMCA. $T_N = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F = 2.11\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $CH_4/O_2 = 3$.

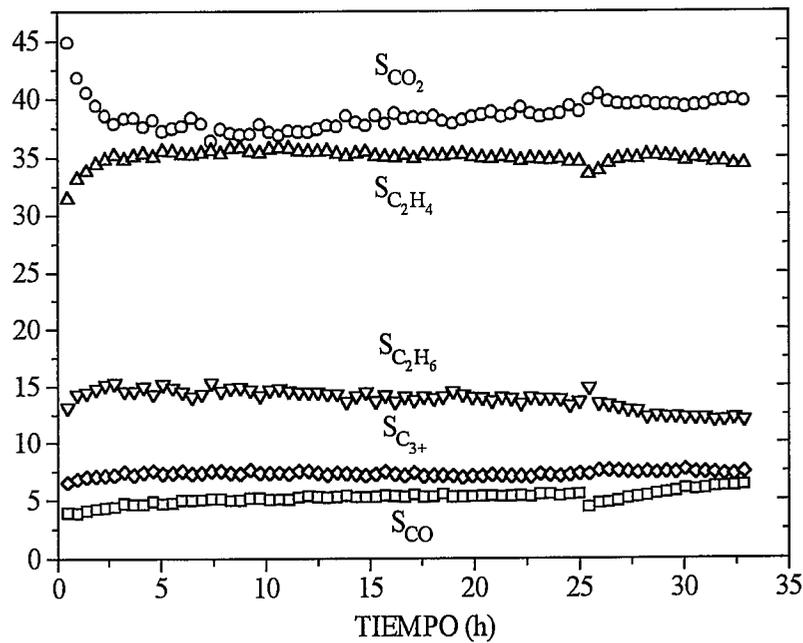


Figura V.2. Selectividades a CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_{2+} y CO frente al tiempo en el RMCA. Iguales condiciones que en la figura V.1.

Puede verse en la figura V.1 que la selectividad a C_{2+} aumenta hasta alcanzar su valor máximo en torno a las 8 horas de operación. Este crecimiento va acompañado de un descenso, en el mismo tiempo, de casi 10 puntos porcentuales en la conversión de O_2 . Aunque la conversión de CH_4 siempre disminuye, el máximo en la selectividad se traduce en un máximo también en el rendimiento a C_{2+} .

La disminución de la conversión de CH_4 a lo largo de todo el experimento puede deberse a la sinterización del catalizador, así como a la pérdida de Li por los mecanismos antes explicados. La disminución en la conversión de O_2 en esas primeras 8 horas se corresponde con el aumento de la selectividad, puesto que se consume más O_2 en la formación de CO_x que en la de C_2 . El máximo por el que pasa la selectividad a hidrocarburos podría deberse a una reestructuración de la superficie del catalizador. Según Korf y cols. (1988), los centros activos se crean en la superficie por pérdida gradual de CO_2 a partir de especies Li_2CO_3 superficiales, que en presencia de O_2 son inestables. El Li_2O formado en la descarbonatación se convertiría, con el O_2 , en Li^+O^- ó Li_2O_2 , que son los centros activos propiamente dichos. Dicha reestructuración requeriría un cierto tiempo, diferente según las condiciones de reacción, que en este caso parece concretarse en unas 8 horas. A partir de este tiempo la pérdida de Li de la superficie del catalizador sería el factor preponderante y explicaría la disminución de la selectividad.

Puede observarse en la figura V.2 la evolución de las selectividades de las diferentes especies. La selectividad a CO_2 pasa por un mínimo que se corresponde con el máximo que se ha visto para la selectividad a C_{2+} . Las selectividades a C_2H_6 , C_2H_4 y C_{3+} siguen una evolución temporal análoga a la descrita para C_{2+} .

En cuanto al escalón que se observa en casi todas las curvas de las figuras V.1 y V.2 se debe a que, pasadas 25 horas, la reacción se interrumpió para ser puesta de nuevo en marcha 48 horas más tarde. Las selectividades tras esta parada permanecen, en la práctica, inalteradas. La conversión de CH_4 disminuye, y lo mismo le sucede al rendimiento. Este comportamiento puede atribuirse a dos factores: por un lado, puede darse cierta aglomeración de las partículas que constituyen el lecho de catalizador lo que se traduciría en pérdida de superficie y, por tanto, de actividad; por otro lado, el catalizador expuesto a la atmósfera se carbonata, lo que también podría explicar el comportamiento observado al reanudar el experimento (aumento paulatino de la conversión de CH_4), en la línea de lo expuesto para el catalizador fresco. Cuando el experimento concluye tras 33 horas de operación, el valor de la conversión de CH_4 es igual al que saldría de extrapolar en la curva de conversión de las 25 primeras horas.

En la tabla V.2 pueden verse algunas de las propiedades del catalizador Li/MgO antes y después de la reacción. El contenido en Li del catalizador es del 2 % tras las 16 horas de calcinación a 800 °C (en atmósfera de aire, pero sin flujo), frente al 3 % antes de calcinar. En 34 horas de reacción a 750 °C la pérdida de Li es, en proporción al tiempo de exposición, mucho mayor que aquélla que se produce en la etapa de calcinación: el valor final de contenido de Li en el catalizador no llega al 0.3 %. Esta pérdida puede explicarse a partir de la discusión del apartado V.2. En este caso, aunque la pared del reactor es de alúmina porosa, existe sílice incorporada a la membrana y se podría formar algo de Li_2SiO_3 a partir de la vaina de los termopares, que es de cuarzo. Dicha vaina, por tratarse de un reactor anular (RMCA), recorre por su interior toda la longitud del lecho de catalizador. Por otro lado, al existir un flujo de gas durante la reacción el arrastre de los componentes volátiles formados es más rápido que durante la etapa de calcinación, que se realiza sin flujo. A esto cabe añadir la concentración de vapor de agua, mucho mayor en la atmósfera de reacción que en la de calcinación. Por último, los valores de las áreas específicas, 1.89 y 0.71 m^2/g para el catalizador fresco y viejo, respectivamente, indican que se produce sinterización, tal como observaron Mírodatos y cols. (1987 y 1989c).

Tabla V.2. Li presente en el catalizador y superficie específica, antes y después de la reacción.

Li/MgO	% Li	S_b (m^2/g) (i)
Antes de calcinar	3.0	-
Después de calcinar	2.1	1.89
Tras 34 h de operación	0.28	0.71

(i) S_b , superficie específica BET, tal como se definió en el capítulo II.

Por otra parte, también la membrana evoluciona durante el experimento. En la tabla V.3 se da la evolución con el tiempo del valor del gradiente de presión necesario para que, en las condiciones de reacción, el flujo de permeación de O_2 a través de la membrana fuera de 31.25 cm^3/min (125·0.25). En 23.2 horas este gradiente pasa de 1.65 a 1.35 bar y nunca deja de disminuir. Ya se ha dicho que el Li acelera la sinterización de la sílice, que se deposita en el interior del tubo de alúmina, aumentando su porosidad y, así, el flujo de permeación. Parece ser que el tiempo de calcinación, en las etapas de pretratamiento, no es suficiente para estabilizar por completo la estructura de la membrana. Este aumento de la permeabilidad de la membrana puede haber influido

también en las variaciones de conversión y de selectividad observadas, al afectar a la forma en que el O_2 se distribuye a lo largo del lecho de catalizador. Hay que recordar que el gas que atraviesa el lecho de catalizador sufre siempre una cierta pérdida de carga, por lo que el gradiente de presión de O_2 a través de la membrana es mayor a la salida que a la entrada. Este efecto, en principio perjudicial, será más acusado cuando la presión de O_2 en la cámara exterior sea menor.

Tabla V.3. Evolución con el tiempo del gradiente de presión necesario para producir el flujo de permeación. $T_N=750\text{ }^\circ\text{C}$, $F=125\text{ cm}^3/\text{min}$, $CH_4/O_2=3$.

Tiempo (h)	0	2.32	4.62	6.95	9.26	11.6	13.9	16.2	18.5	20.8	23.2
ΔPO_2 , bar	1.65	1.63	1.61	1.60	1.57	1.53	1.51	1.44	1.43	1.38	1.35

V.2.2 Estabilidad del catalizador en el RCAA.

En las figuras V.3 y V.4 se muestra la variación de las conversiones y de las selectividades con el paso del tiempo para un reactor convencional anular (RCAA). Las condiciones del experimento fueron: $T_N=750\text{ }^\circ\text{C}$, $CH_4/O_2=3$, $146\text{ cm}^3/\text{min}$ de flujo total y un tiempo espacial de $2.11\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. En este caso sorprende la gran estabilidad de los valores de conversión de CH_4 y de conversión de O_2 y de las selectividades a cualquiera de los productos a lo largo de las 25 horas que dura el experimento, como se puede apreciar en las figuras V.3 y V.4.

Aunque este experimento y el anterior en reactor de membrana se han realizado con el mismo valor de tiempo espacial ($2.11\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$), la utilización de la masa de catalizador en los reactores RMCA y RCAA es bien distinta. Mientras que en el reactor de membrana toda la longitud de lecho de catalizador recibe O_2 , y en toda la masa de catalizador se produce reacción entre el O_2 y el CH_4 , en el reactor convencional el O_2 reacciona con el CH_4 y se agota en una fracción de la longitud total del lecho. Es decir, de los 14 cm, que mide de largo el lecho de catalizador, sólo una parte es suficiente para agotar por completo el O_2 (su conversión es siempre del 100 %). Cuando esta parte se desactiva el frente de reacción avanza hacia donde el catalizador aún está casi fresco. Es de suponer que el catalizador que quede tras ese frente móvil de reacción estaría desactivado en gran medida, sobre todo si se tiene en cuenta que habría estado sometido a una temperatura mayor, la del punto caliente que se produce cuando el CH_4 y el O_2 reaccionan en un volumen confinado.

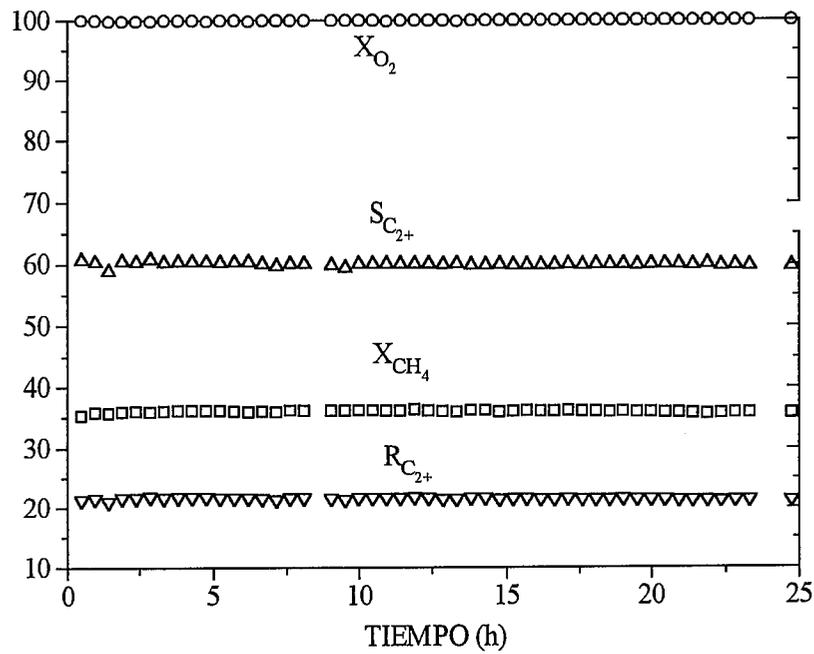


Figura V.3. Conversiones de CH_4 y de O_2 , selectividad y rendimiento a C_{2+} frente al tiempo en el RCAA, $T_N=750\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F=2.11\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $CH_4/O_2=3$.

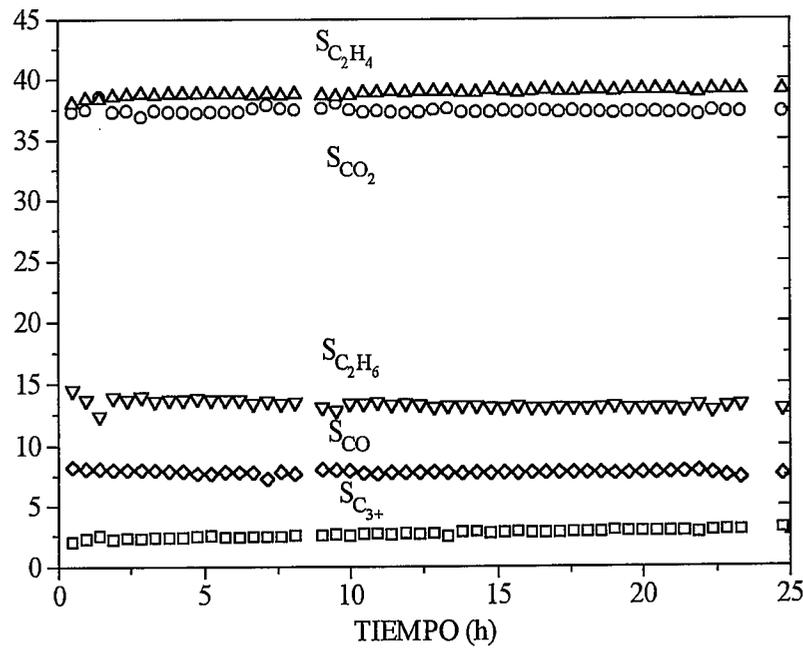


Figura V.4. Selectividades a C_2H_4 , CO_2 , C_2H_6 , CO y C_{2+} frente al tiempo en el RCAA. Iguales condiciones que en la figura V.3.

Por tanto, en el reactor convencional el frente de reacción que va avanzando y encontrándose siempre con centros activos frescos, suficientes para hacer reaccionar todo el O_2 , es el que causa el mantenimiento de la conversión de CH_4 constante con el tiempo. Por otra parte, las 8 horas que el reactor de membrana necesita para que toda su masa de catalizador se reestructure y la selectividad a C_{2+} alcance su máximo valor, en el caso del reactor convencional se verían reducidas a un periodo inferior al tiempo correspondiente a la primera muestra analizada, unos 20 minutos. Esto sería así porque la cantidad de catalizador que se ve afectada por el frente móvil de reacción es mucho menor en el reactor de membrana, donde toda la masa de catalizador se involucra al mismo tiempo.

V.3. Influencia de las condiciones de operación en el reactor de membrana.

En este apartado se va a discutir la influencia sobre los productos obtenidos en el proceso de A.O.M. de las siguientes variables de operación: temperatura, flujo total y relación CH_4/O_2 . La influencia de la relación CH_4/O_2 se ha ido viendo a lo largo de los resultados expuestos en el capítulo anterior. Al aumentar dicha relación disminuye la conversión de CH_4 . En cuanto a la conversión de O_2 , en general, al variar CH_4/O_2 en el reactor convencional permanece constante en el valor del 100 % y en el de membrana constante en un valor inferior al 100 %.

En cuanto a la influencia del flujo, al aumentar éste deberían disminuir las conversiones, siguiendo la disminución del tiempo espacial, y aumentar las selectividades a hidrocarburos. No siempre es así si el sistema es muy activo, como ya se ha mostrado. En ocasiones, al aumentar el flujo las conversiones pueden aumentar o permanecer constantes. En cuanto a las selectividades a hidrocarburos, siempre aumentan en el reactor de membrana con el flujo, en el intervalo estudiado, mientras que en el reactor convencional hay un óptimo, ya que aumentar el flujo supone aumentar la temperatura del punto caliente, pudiéndose favorecer la combustión total.

La influencia de la temperatura se ha visto en parte, aunque no con los matices de este apartado. Este estudio se va a dividir en dos. En un primer apartado (V.3.1) se realizará la discusión de los experimentos realizados con perfiles de temperatura simétricos respecto del centro del reactor, como los que se vieron en el capítulo II, para lo que la temperatura de los dos puntos de consigna de cada uno de los controladores del horno será igual. En un segundo apartado (V.3.2) los perfiles de temperatura en el reactor no serán simétricos, lo que se logrará mediante el establecimiento de diferentes puntos de consigna en cada uno de los controladores.

V.3.1. Resultados con perfiles simétricos de temperatura.

En la tabla 5.4 se indican las condiciones de operación con que se han realizado los experimentos cuyos resultados se presentan en las figuras V.5 a V.8. Para simplificar la exposición sólo se dibujan las curvas de selectividad a hidrocarburos frente a conversión de CH_4 , excepto en la figura V.5. Todos los reactores utilizados son anulares.

Tabla 5.4. Condiciones de operación para los experimentos que se representan en las figuras V.5 a V.8.

Reactor	Membrana	T_N (°C)	Flujo (cm^3/min)	W (g)	Figura
RMCA	M3	variable	162	2.84	V.5
RMCA	M4	variable	159	2.79	V.6
RMCA	M2	variable	200	2.52	V.7
RMCA	M4	750	variable	3.02	V.8

En la figura V.5 puede verse la variación con la temperatura de las conversiones de CH_4 y de O_2 , de la selectividad y del rendimiento a C_{2+} , para valores de CH_4/O_2 iguales a 3 y 4.3. El flujo total utilizado fue de $162 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para los dos valores de CH_4/O_2 , la conversión de O_2 aumenta siempre con la temperatura, hasta ser de más del 95 % a 770 °C . La conversión de CH_4 pasa por un ligero máximo a 730 °C . Esta temperatura coincide con aquella a la que se produce el máximo en el rendimiento, ya que la selectividad a C_{2+} casi permanece constante en el intervalo de temperaturas entre 670 y 730 °C . Al pasar de 730 a 770 °C la selectividad a hidrocarburos disminuye. Esta disminución de la selectividad es lo suficiente acusada para que disminuya la conversión de CH_4 , a pesar del aumento que se produce en la conversión de O_2 . Cabe recordar, una vez más, que el consumo de O_2 por mol de CH_4 aumenta al disminuir la selectividad a hidrocarburos. El efecto que tiene aumentar la cantidad de O_2 que se alimenta al reactor, pasando el valor de CH_4/O_2 de 4.3 a 3, es el de aumentar las conversiones, sobre todo la de CH_4 , y disminuir la selectividad a hidrocarburos.

En la figura V.6 se presentan los resultados de una serie de experimentos en los que se mantuvo el flujo total en un valor de $159 \text{ cm}^3/\text{min}$, y se varió la relación CH_4/O_2 entre 65/35 y 85/15. Con esto se logra una amplia variación de las selectividades y de las conversiones. Se utilizaron tres temperaturas: 720 , 750 y 780 °C . Al aumentar la temperatura también aumenta la conversión de CH_4 , este aumento puede verse en el

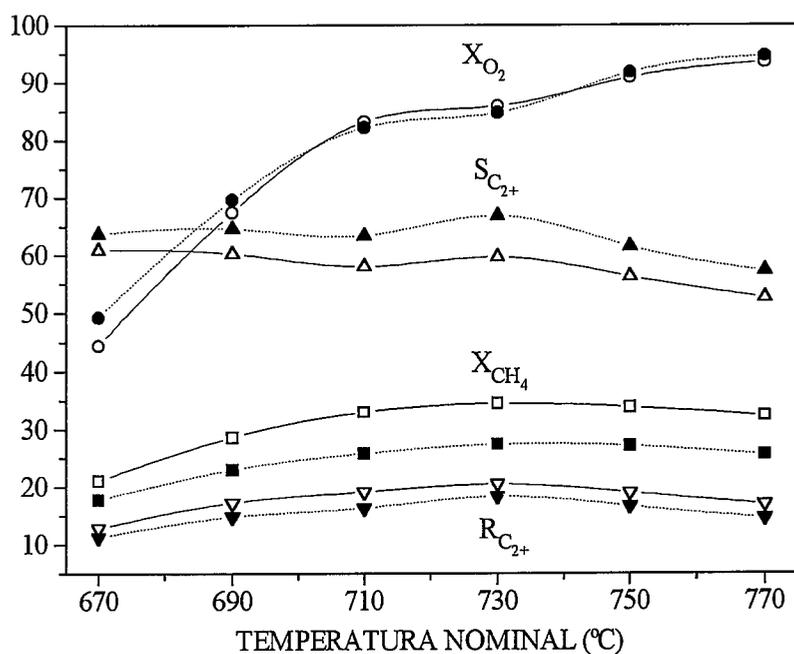


Figura V.5. Conversiones de CH_4 y de O_2 , selectividad y rendimiento a C_{2+} frente a la temperatura nominal en el RMCA. Membrana M3, $F= 162 \text{ cm}^3/\text{min}$. Las líneas continuas corresponden a $CH_4/O_2=3$ y las discontinuas a $CH_4/O_2= 4.3$.

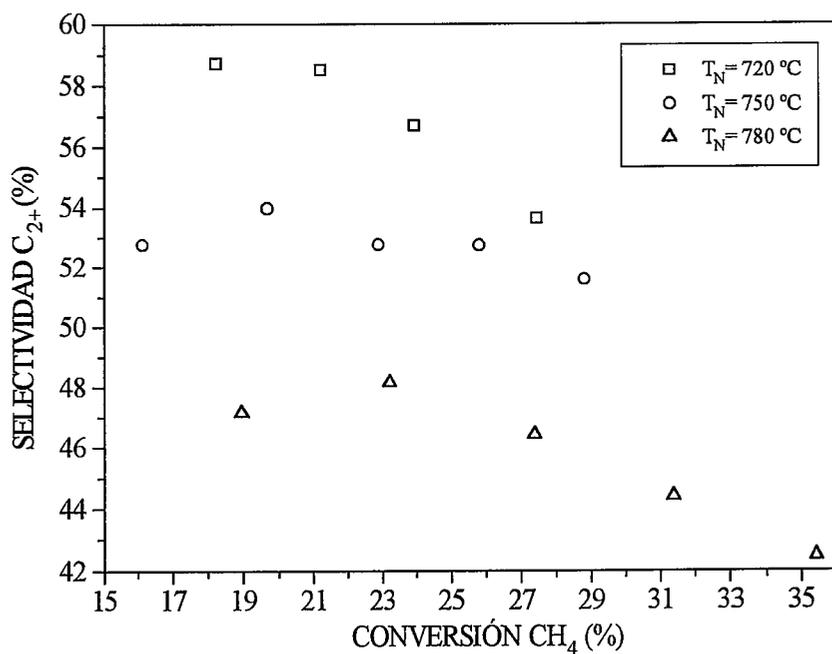


Figura V.6. Selectividad a C_{2+} frente a conversión de CH_4 para tres temperaturas nominales en el RMCA. Membrana M4, $F= 159 \text{ cm}^3/\text{min}$.

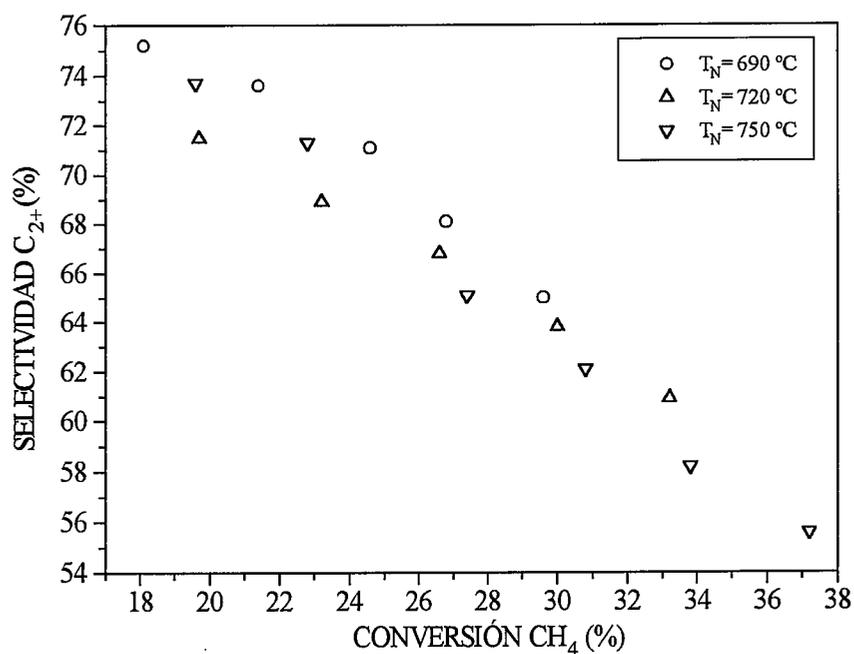


Figura V.7. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄ para tres temperaturas nominales en el RMCA. Membrana M2, F= 200 cm³/min.

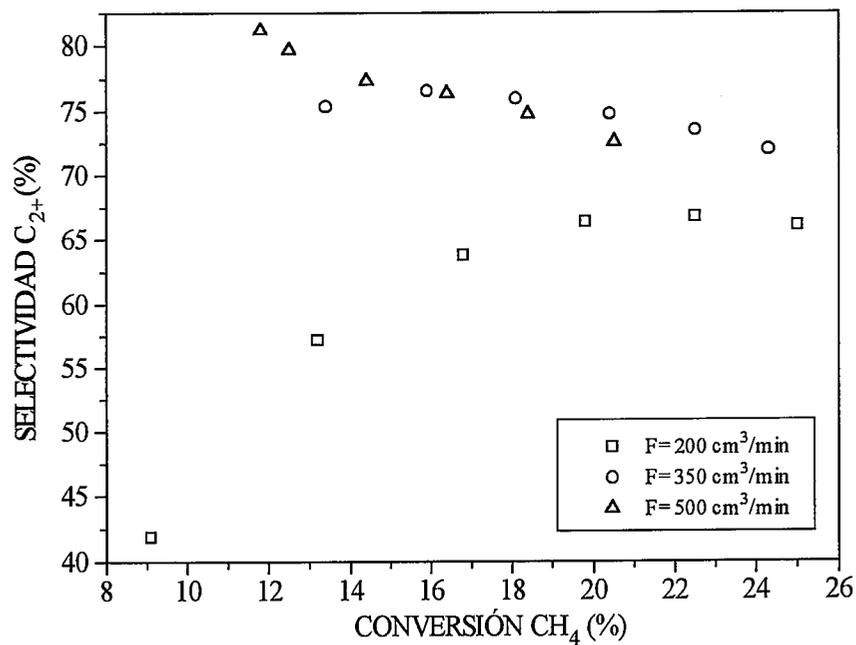


Figura V.8. Selectividades a C₂₊ frente a conversión de CH₄ para tres flujos totales en el RMCA. Membrana M4, T_N= 750 °C.

corrimiento hacia la derecha de las curvas obtenidas a mayor temperatura. El mayor corrimiento se produce al pasar de 750 a 780 °C.

En la figura V.6 se observa que al aumentar la temperatura el valor de la selectividad a C_{2+} disminuye, para una misma conversión de CH_4 . Esto se puede explicar teniendo en cuenta el resultado obtenido en el capítulo III en cuanto a que la que la cinética de la membrana era de orden cero, es decir, la cantidad de CH_4 convertida en la propia membrana sólo dependía de la temperatura. Por tanto, el hecho de que el valor del flujo total sea más bien bajo supone un gran aumento de la contribución relativa de la reacción sobre la membrana, con muy baja selectividad a hidrocarburos. Esta contribución aumenta con la temperatura.

Por otra parte, y para cada temperatura, las curvas de la figura V.6 pasan por un máximo, que se da a conversiones de CH_4 cada vez más altas cuando crece la temperatura. La selectividad a C_{2+} crece con la conversión de CH_4 a bajas conversiones. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que en este caso el aumento de la conversión de CH_4 se consigue pasando crecientes cantidades de O_2 a través de la membrana, por lo que disminuye el tiempo de residencia de este reactante en la membrana. En definitiva, cuando el flujo a través de la membrana es bajo la reacción se produce en la membrana o en sus inmediaciones con una selectividad muy pobre, y esta reacción se acentúa con la temperatura. Por encima de un cierto valor de conversión de CH_4 la selectividad comienza a caer, debido probablemente a la oxidación de los productos de acoplamiento en atmósferas cada vez más ricas en O_2 .

En la figura V.7 se muestra un experimento similar al anterior, pero realizado con la membrana M2. En este caso las temperaturas son: 690, 720 y 750 °C y el flujo es superior: 200 cm^3/min . Las tres curvas de la figura V.7 están más juntas y en ellas se alcanzan valores de selectividad algo mayores. La mayor separación entre las curvas se produce a conversiones de CH_4 bajas, mientras que las curvas tienden a superponerse al aumentar la conversión de CH_4 , si bien faltan más puntos a la temperatura de 690 °C para confirmar la tendencia. Al igual que en la anterior serie de experimentos la mayor selectividad para una conversión de CH_4 dada se obtiene a la menor temperatura de las utilizadas.

Los últimos resultados de este apartado son los que se muestran en la figura V.8, obtenidos con la misma membrana con que se obtuvieron los de la figura V.6. La temperatura de trabajo fue de 750 °C y el flujo variable: 200, 350 y 500 cm^3/min . La curva correspondiente al flujo de 200 cm^3/min es análoga a las de la figura V.6, pasando también por un máximo. Al aumentar el flujo la selectividad crece, para una conversión

de CH_4 dada, sobre todo a conversiones bajas, mientras que a conversiones altas (obtenidas con un flujo alto de O_2 a través de la membrana) las tres curvas tienden a converger, aunque sigue por debajo la de flujo 200. Al aumentar el flujo la producción con baja selectividad de la membrana permanece constante y prevalece la mejora que se produce sobre el catalizador, al disminuir el tiempo de contacto entre los productos de acoplamiento y el O_2 . Por otra parte, al aumentar el flujo aumenta la producción de productos sobre el catalizador, con alta selectividad a hidrocarburos, que diluye a los formados sobre la membrana.

Se puede concluir que, con la misma membrana, se consigue mejorar la selectividad para una conversión dada bajando la temperatura de operación (figura V.6) y aumentando el flujo total (figura V.7). No obstante, parece claro que es más acusado en este caso el efecto de aumentar el flujo, como se puede comprobar si se comparan las escalas de los ejes de ordenadas de ambas figuras (V.6 y V.7).

Por último, las figuras V.7 y V.8 brindan una buena ocasión para comparar resultados obtenidos en las mismas condiciones de temperatura ($750\text{ }^\circ\text{C}$) y flujo total ($200\text{ cm}^3/\text{min}$), pero con dos membranas distintas, la M2 y la M4, respectivamente. De forma aproximada, para una conversión de CH_4 del 20 %, con la membrana M2 se obtiene una selectividad a C_{2+} del 73 % (figura V.7) y con la M4 del 67 % (figura V.8); cuando la conversión de CH_4 es del 25 % las selectividades respectivas son 69 y 67 %. Esto quiere decir que existen diferencias entre las dos membranas, quizá debidas a sus diferentes pretratamientos (tabla V.1) y a su distinto grado de envejecimiento. Sin embargo, estas diferencias se pueden subsanar en gran parte modificando las condiciones de reacción: cuando la conversión es del 25 % las selectividades sólo se llevan dos puntos, la participación de la membrana pierde importancia. Si además se aumenta el flujo total los resultados de cualquier reactor de membrana pueden mejorar mucho, tal como se muestra en la figura V.8.

V.3.2. Resultados con perfiles no simétricos de temperatura.

En este caso se operó manteniendo la temperatura al comienzo del lecho de catalizador más alta que al final, tal como se puede ver en los perfiles de temperatura representados en la figura V.9. Esto se consiguió estableciendo diferentes temperaturas de consigna en cada uno de los dos controladores del horno, fija a $750\text{ }^\circ\text{C}$ en el que controla la temperatura a la entrada del reactor y variable entre 616 y $750\text{ }^\circ\text{C}$ en el que controla la temperatura a la salida del reactor. En todos los perfiles de la Figura V.9 se observa un máximo. El flujo total con que se realizaron los experimentos, cuyos

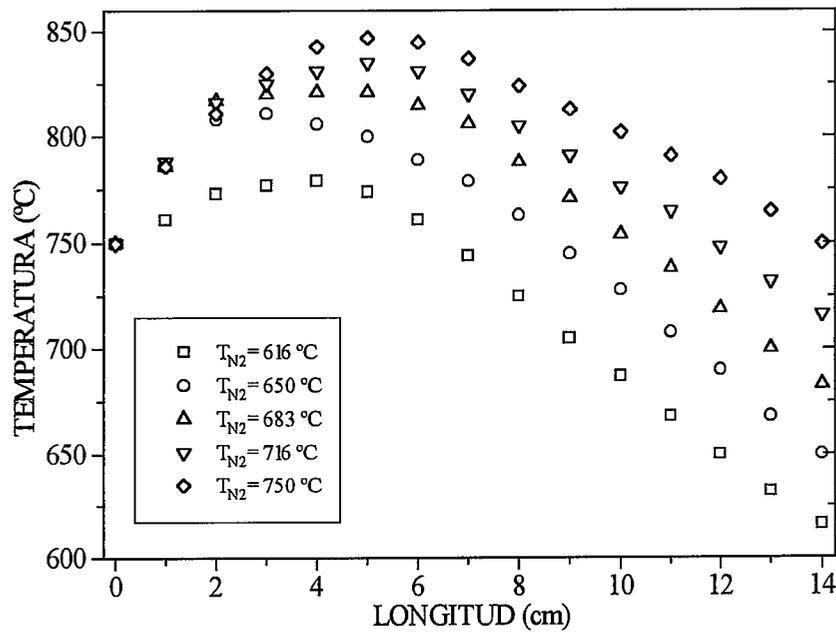


Figura V.9. Perfiles de temperatura no simétricos para cinco temperaturas distintas en el segundo punto de consigna. $F = 162\text{ cm}^3/\text{min}$, $W = 2.85\text{ g}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4$, membrana M3.

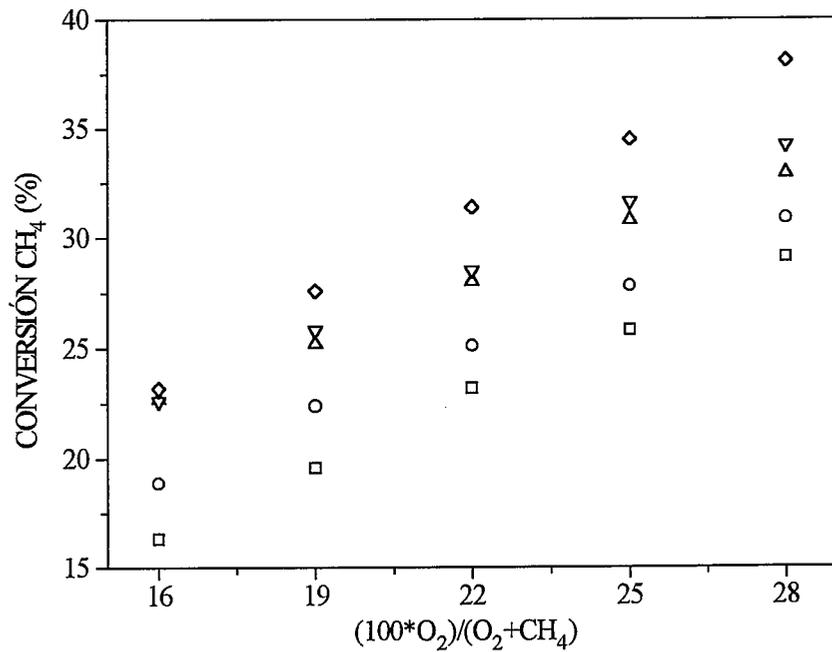


Figura V.10. Conversión de CH_4 frente a $(100 \cdot \text{O}_2) / (\text{O}_2 + \text{CH}_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.9.

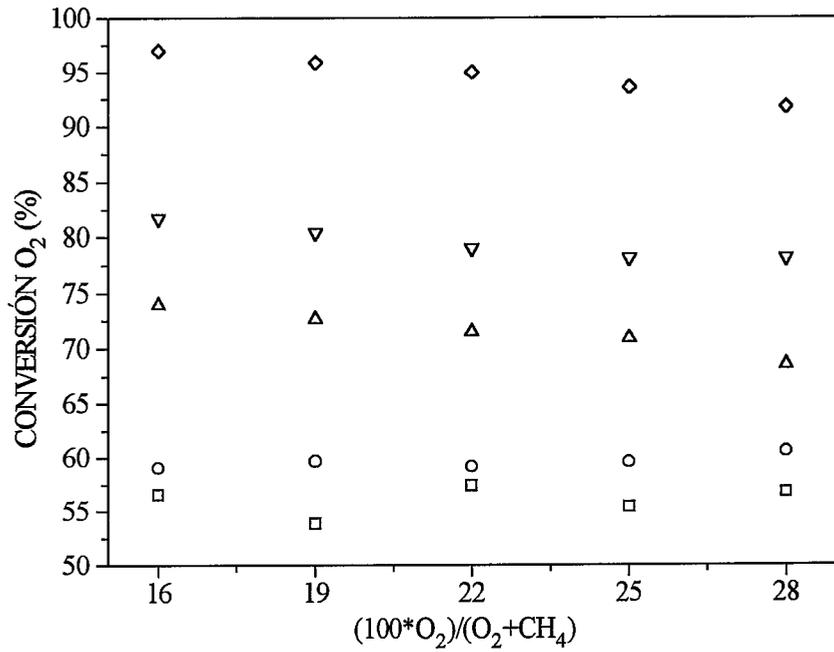


Figura V.11. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para cinco temperaturas distintas en el segundo punto de consigna. F= 162 cm³/min, W= 2.85 g, CH₄/O₂= 4, membrana M3. Igual leyenda que en la figura V.12.

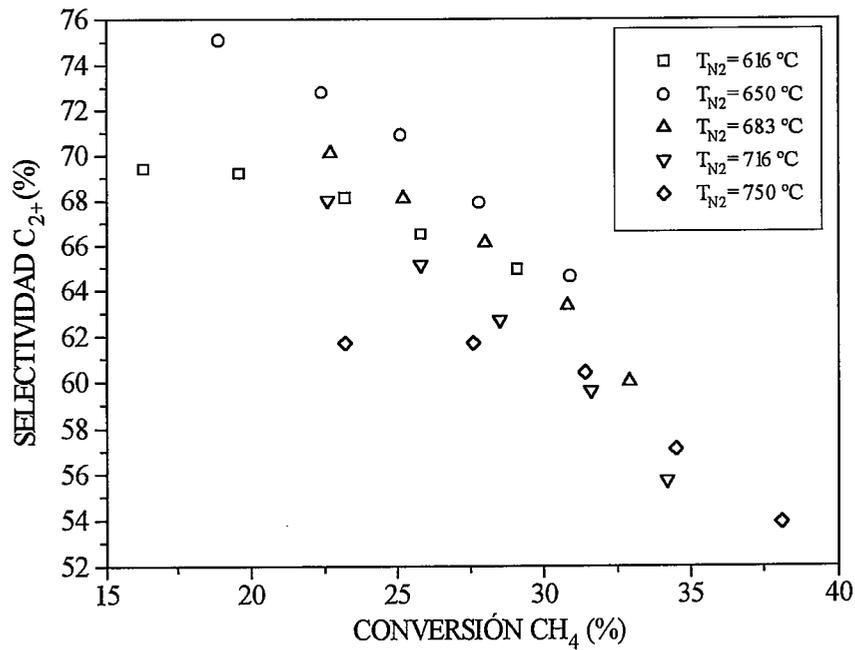


Figura V.12. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones que en la figura V.11.

resultados se muestran en las figuras V.4, fue de 162 cm³/min; el peso de catalizador, 2.85 g; y la membrana utilizada que la M3.

Lo que se pretendía con este procedimiento era enfriar la parte final del reactor rica en C₂H₆, C₂H₄, y C₃₊ y así disminuir su oxidación total. La temperatura aún es alta como para que se pueda producir la deshidrogenación oxidativa del C₂H₆ a C₂H₄, aunque en menor grado.

Las conversiones de CH₄ y de O₂ aumentan, como cabría esperar, en todos los casos al aumentar la temperatura del segundo punto de consigna (figuras V.10 y V.11). Sin embargo, las curvas de selectividad frente a conversión presentan un óptimo cuando la temperatura del segundo punto de consigna es de 650 °C (figura V.12). Es decir, en algunos casos se produce una mejora al bajar la temperatura de la salida del reactor, pero no en todos. Esta mejora puede ser debida a que disminuya la oxidación de los productos a la salida del reactor, pero podría deberse también a la desactivación de una parte importante de la pared del reactor, activa de otro modo para la oxidación total. Hay que tener en cuenta que por debajo de 650 °C la selectividad disminuye al bajar la temperatura, lo que se puede explicar por el hecho bien conocido de la menor energía de activación de las reacciones de combustión respecto a las de dimerización. Es probable que el óptimo lo determinen los dos efectos contrapuestos que se acaban de citar. Por otra parte, enfriar tanto el reactor supone que las conversiones de O₂ desciendan demasiado, con lo cual el beneficio del enfriamiento se contrarresta con un aumento de la concentración de O₂ en el reactor.

En términos absolutos los mejores resultados que se encuentran en la figura V.12 son del orden de los mostrados en la figura V.7, a la temperatura nominal de 690 °C y con un flujo algo mayor de 200 cm³/min.

V.4. Influencia de la geometría del lecho de catalizador.

En este apartado se van analizar las influencias de la sección y de la longitud del lecho de catalizador sobre los resultados del reactor de membrana. Con secciones distintas de catalizador (de corona circular y de círculo) ya se han mostrado resultados y se ha discutido el carácter de su influencia. En cuanto a la longitud del lecho, siempre hasta ahora se han utilizado lechos de 14 cm, sólo en este apartado se variará esta magnitud.

V.4.1. Influencia de la sección del lecho de catalizador.

Cuando se han presentado las distintas configuraciones de reactores en función de la forma de la sección del lecho de catalizador se han explicado dos configuraciones: anular (RMCA) y cilíndrica (RMCC). Aquí se va a comparar el funcionamiento de tres reactores con distintas dimensiones: dos anulares y uno cilíndrico. En la tabla V.5 se reúne la información de los experimentos cuyos resultados se presentan en las figuras V.13 a V.16. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 750 °C con la membrana M1.

Tabla V.5. Condiciones de los experimentos en los que se varía la sección del lecho de catalizador. $T_N = 750$ °C.

Reactor	$d_{\text{ext}} \times D_{\text{int}}$ (mm) (i)	W (g)	CH ₄ /O ₂	Curvas de las figuras V.13-16
RMCA1	4.0 x 6.7	2.72	3	RMCA1-3
RMCA1	4.0 x 6.7	2.72	4	RMCA1-4
RMCA2	3.5 x 6.7	3.22	3	RMCA2-3
RMCA2	3.5 x 6.7	3.22	4	RMCA2-4
RMCC	- x 6.7	4.74	3	RMCC-3
RMCC	- x 6.7	4.74	4	RMCC-4

(i) d_{ext} es el diámetro externo de la vaina de los termopares que recorre el interior del lecho de catalizador, D_{int} es el diámetro interno de la membrana. En los experimentos con el reactor RMCC no existe vaina interna.

Puesto que en estos experimentos se ha mantenido constante la longitud del lecho de catalizador, al aumentar la sección también lo hace la masa de catalizador, como se puede observar en la tabla V.5. Esto implica que, si se mantiene constante el flujo total, el tiempo espacial (W/F) aumenta al pasar de la configuración anular del reactor RMCA1 a la anular del RMCA2 y de ésta a la cilíndrica del reactor RMCC.

Como se puede ver en la figura V.13, para una configuración dada, la conversión de CH₄ no varía apenas al hacerlo el tiempo espacial. Sin embargo, al pasar de una configuración a otra manteniendo constante el tiempo espacial sí que cambia la conversión de CH₄, que es más alta en los reactores con mayor masa de catalizador. Ambos resultados son muy diferentes de lo que se puede esperar en un reactor convencional de flujo pistón isoterma. La escasa influencia del tiempo espacial sobre la conversión de CH₄ se puede explicar por el agotamiento del O₂, incluso a los menores

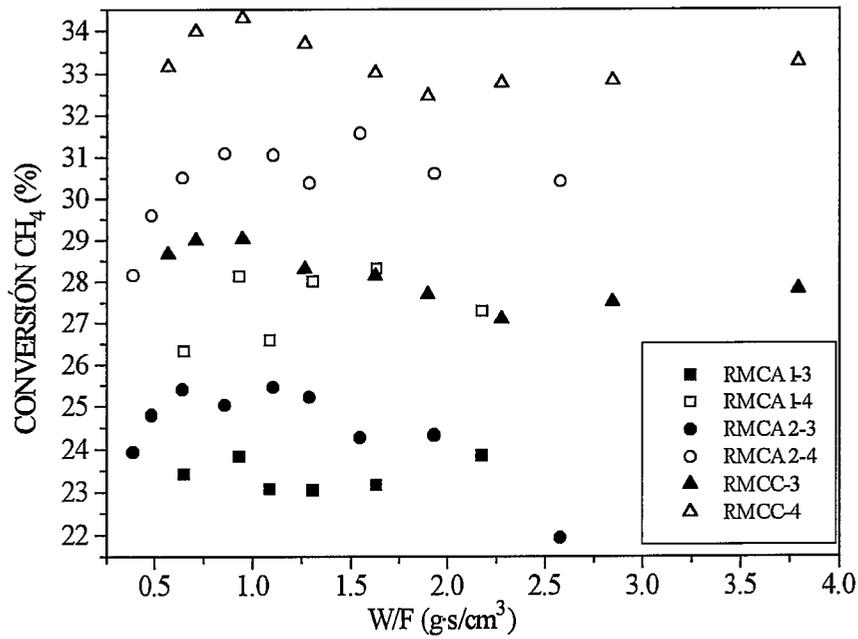


Figura V.13. Conversiones de CH₄ frente a W/F para tres secciones de lecho de catalizador distintas (tabla V.5) y dos relaciones CH₄/O₂. T_N= 750 °C.

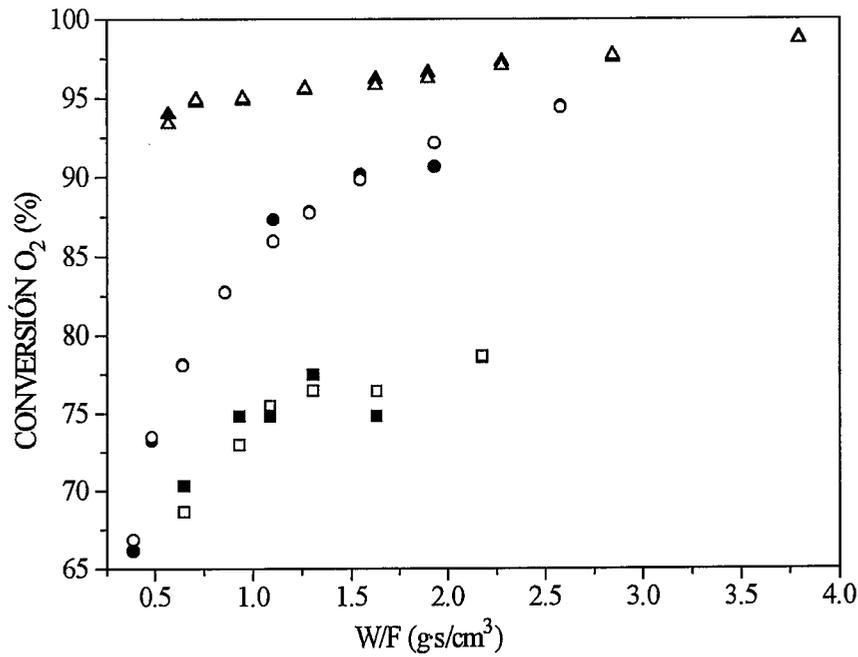


Figura V.14. Conversiones de O₂ frente a W/F. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.13.

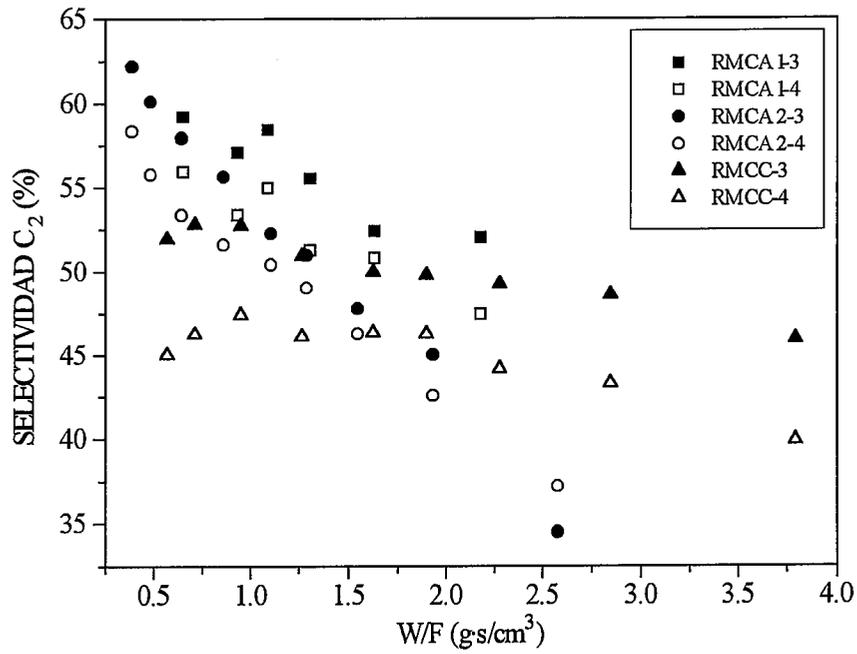


Figura V.15. Selectividades a C_2 frente a W/F para tres secciones de lecho de catalizador distintas (tabla V.5) y dos relaciones CH_4/O_2 . $T_N = 750\text{ }^\circ\text{C}$.

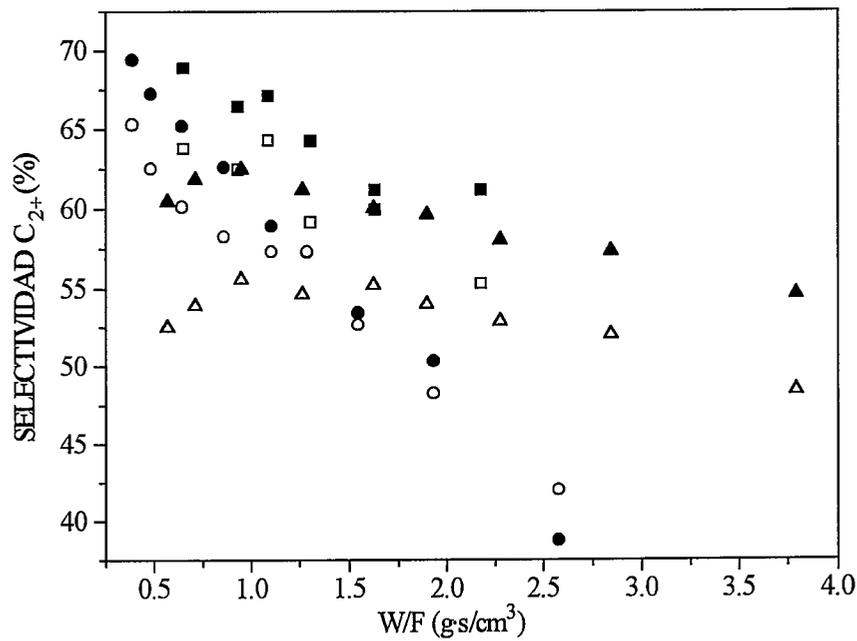


Figura V.16. Selectividades a C_2 frente a W/F . Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.15.

W/F ensayados. Esta explicación es válida para el reactor RMCC, cuya conversión de O_2 es siempre mayor del 95 % (figura V.14), e incluso para el RMA2 a tiempos espaciales de más de $2 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$.

La explicación al comportamiento observado en los demás casos puede encontrarse en la temperatura real que hay en el lecho de catalizador, que será diferente según la configuración del reactor y el flujo empleados. La disminución del tiempo espacial en los experimentos de las figuras V.13 a V.16, en los que se mantiene constante la masa de catalizador, se obtiene aumentando el valor del flujo de alimentación. Como ya se dijo, al no disiparse la energía producida la temperatura real en el reactor aumenta con el flujo, compensando el descenso esperado en la conversión de CH_4 por causa de la disminución de W/F. También la no isothermicidad del reactor explica las variaciones en la conversión al cambiar la configuración del reactor manteniendo el tiempo espacial.

El efecto de W/F en las conversiones de CH_4 y de O_2 se muestra en las figuras V.13 y V.14. Se observa que:

- (1) Para un reactor dado la conversión de CH_4 no varía apenas con W/F.
- (2) La conversión de O_2 aumenta con W/F, como era de esperar. Por otra parte, depende de la configuración del reactor, de forma que aquellos reactores en los que la sección del lecho de catalizador es menor presentan una menor conversión de O_2 , para un valor dado de W/F.
- (3) La conversión de CH_4 varía con la relación CH_4/O_2 utilizada, lo que no ocurre con la conversión de O_2 .
- (4) La selectividad disminuye al aumentar W/F y al disminuir la relación CH_4/O_2 para todas las configuraciones de las figuras V.15 y V.16.

Un aspecto sorprendente de los resultados anteriores es la diferente variación de las conversiones de CH_4 y de O_2 con W/F. Esto aparece relacionado con las variaciones de selectividad, de forma que en aquellos casos en que la selectividad a hidrocarburos disminuya al aumentar W/F se produce un aumento del consumo de O_2 , que no repercute en un incremento análogo de la conversión de CH_4 . El hecho de que la selectividad disminuya con el aumento de W/F es un factor importante de cara a justificar la diferente forma de las curvas de conversiones de O_2 y de CH_4 frente a W/F en las figuras V.13 y V.14. Un factor adicional, que también explicaría la disminución observada en las curvas de conversión de O_2 (y en la mayoría de las de CH_4) a bajos valores de W/F, está relacionado con la permeación diferencial a lo largo del reactor: un valor bajo de W/F para un reactor determinado se obtiene con caudales altos, lo que implica una caída de presión significativa a lo largo del lecho y un mayor gradiente de presión para la

permeación de O_2 en la zona de salida del reactor. Esto produce la disminución de la conversión de O_2 y, por tanto, de la conversión de CH_4 .

Como se ha visto (figuras V.15 y V.16), la selectividad disminuye en todos los casos al aumentar el tiempo espacial, al tiempo que aumenta la conversión de O_2 y permanece casi inalterada la de CH_4 . Esto coincide con las observaciones de numerosos autores, que encuentran que tiempos espaciales cortos conducen, en general, a una mejora de la selectividad a C_{2+} en el proceso de A.O.M., debido a que los productos residen menos tiempo en contacto con el O_2 . Es común también que la selectividad a C_{2+} disminuya al aumentar la conversión de CH_4 , al igual que sucede en los experimentos mostrados aquí. Un tiempo espacial corto dificulta la reacción sobre la membrana, en la línea de los resultados mostrados en el capítulo III.

Por último, cabe señalar que a tiempos espaciales cortos la selectividad a C_{2+} es más alta en los reactores anulares, cuyas conversiones son menores, ya que la temperatura real no ha aumentado en ellos tanto y se favorece menos la oxidación de los productos. A tiempos de residencia altos sucede lo contrario, el reactor cilíndrico es más selectivo, incluso con una mayor conversión de CH_4 . Todo es favorable para este reactor: la temperatura es moderada, puesto que el flujo no es alto; la concentración de O_2 a la salida del reactor es baja, ya que sus conversiones de O_2 son elevadas; y por último, tiempos de residencia altos implican mayor peso relativo de la actividad de la membrana, tal como se proponía al principio de este apartado.

V.4.2. Influencia de la longitud del lecho de catalizador.

Para realizar todos los experimentos que se presentan en este apartado se utilizó una única membrana, la M5, que progresivamente fue recubriéndose de esmalte para tener: primero 20 cm de pared permeable, después 17 cm y, por último, 14 cm. Al mismo tiempo se redujo la longitud del lecho catalítico, que se hacía coincidir con la zona permeable. En primer lugar, se discute con brevedad la influencia de las condiciones de operación (temperatura, flujo y relación CH_4/O_2) sobre los resultados obtenidos en un reactor con un lecho de 20 cm de longitud. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos al variar la longitud del lecho catalítico.

En la figura V.17 se representan los perfiles de temperatura existentes en un reactor anular con un lecho de catalizador de 20 cm de longitud. Dichos perfiles se obtuvieron con una relación $CH_4/O_2=4$, flujo total= $350\text{ cm}^3/\text{min}$ y para las temperaturas nominales de 600, 630 y 660 °C. El inconveniente que presenta operar con un lecho más largo de lo habitual es que se acentúa la diferencia de temperatura entre las zonas “frías”

y las zonas “calientes” del reactor, ambas alejadas de la temperatura media del reactor. Así, cuando la temperatura nominal es de 660 °C, la temperatura del máximo es de casi 140 °C más, mientras que con 14 cm este incremento hubiera sido sólo de unos 60-70 °C.

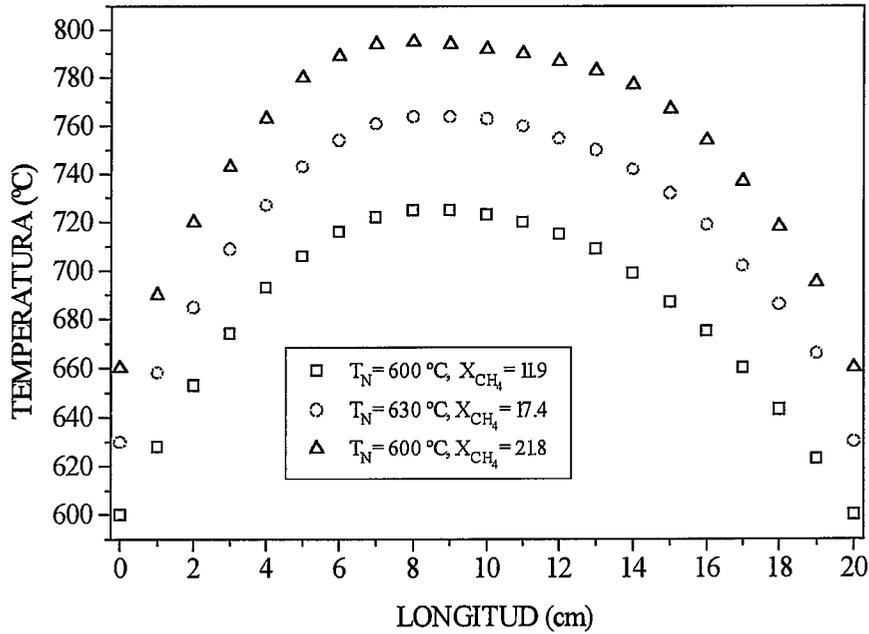


Figura V.17. Perfiles de temperatura para el reactor RMCA de 20 cm de longitud. $F=350 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=4$.

Tabla V.6. Condiciones de operación para los experimentos realizados con el reactor de 20 cm de longitud.

Reactor	T_N (°C)	Flujo (cm^3/min)	W (g)	Curvas de las figuras V.18-21
RMCA	600	350	5.24	RMCA-1
RMCA	630	350	5.24	RMCA-2
RMCA	630	500	5.24	RMCA-3
RMCA	660	350	5.24	RMCA-4
RMCC	630	350	7.60	RMCC-1
RMCC	630	500	7.60	RMCC-2
RMCC	630	700	7.60	RMCC-3
RMCC	660	500	7.60	RMCC-4

A continuación se van a analizar los resultados del reactor cuyo lecho mide 20 cm de largo (tabla V.6 y figuras V.18 a V.21). Las conversiones del reactor anular (RMCA) son altas, al menos a temperaturas nominales mayores de 600 °C. Aunque parte del O₂ entra en la salida fría del reactor, sin tiempo para reaccionar, la parte que lo hace al comienzo reacciona en buena medida en el centro del reactor donde la temperatura es elevada. Esta concentración de la reacción en la zona central del reactor contribuye a las diferencias de temperatura antes mencionadas. La temperatura nominal óptima para el funcionamiento del reactor anular (figuras V.20 y V.21) es de 630 °C. La selectividad a C₂₊ empeora al aumentar la temperatura nominal a 660 °C, lo que puede ser debido a una excesiva temperatura en las zonas más calientes de la membrana.

Al comparar los resultados de las configuraciones anular y cilíndrica, esta última es la que proporciona una mayor selectividad para una conversión dada de CH₄, como cabría esperar y como puede verse al comparar las curvas "RMCA-2" y "RMCC-1" y "RMCA-3" y "RMCC-2" de las figuras V.20 y V.21, respectivamente.

En el caso del reactor cilíndrico el funcionamiento es mejor a 660 ° que a 630 °C (curva "RMCC-4" frente a la "RMCC-2"). La razón en este caso, a pesar de lo dicho para el reactor anular, es que la contribución de la membrana pierde peso con respecto a la reacción total. De cualquier modo, de las condiciones probadas para este reactor cilíndrico, las que mayor selectividad proporcionan para una conversión de CH₄ dada son 700 cm³/min de flujo total y 630 °C de temperatura nominal. Con estos flujos tan altos (500 y 700 cm³/min) el O₂ que entra en la segunda parte del reactor no tiene tiempo de reaccionar, por lo que la mayor parte de la reacción transcurre con baja concentración de O₂.

Analizando el conjunto de las curvas selectividad-conversión (figuras V.20 y V.21), éste presenta la misma forma de abanico que se obtenía en el RMCA variando la temperatura nominal (figura V.6) o la temperatura del segundo punto de consigna (figura V.12), es decir, existe una gran dispersión entre los valores de selectividad a conversiones bajas y las curvas se agrupan a conversiones altas, obtenidas con flujo alto de O₂ a través de la membrana.

Se va a mostrar ahora el efecto de variar la longitud del lecho de catalizador. En la tabla V.7 se indican las características principales de los experimentos cuyos resultados se representan en las figuras V.22 a V.25. Todos ellos han sido realizados en reactor cilíndrico (RMCC) con un flujo de 350 cm³/min y, como antes, con la membrana M5.

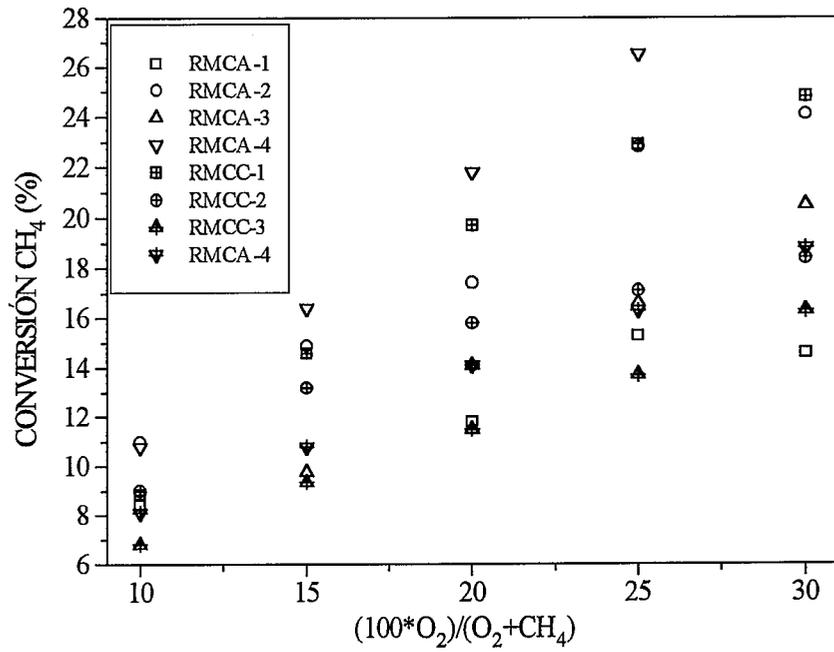


Figura V.18. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$ para los reactores RMCA y RMCC de 20 cm de longitud (tabla V.6).

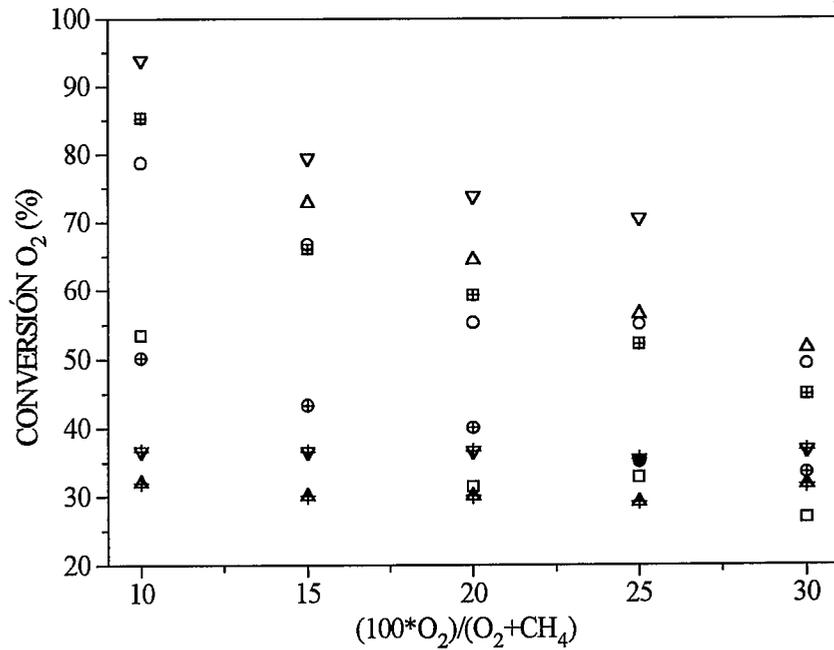


Figura V.19. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.18.

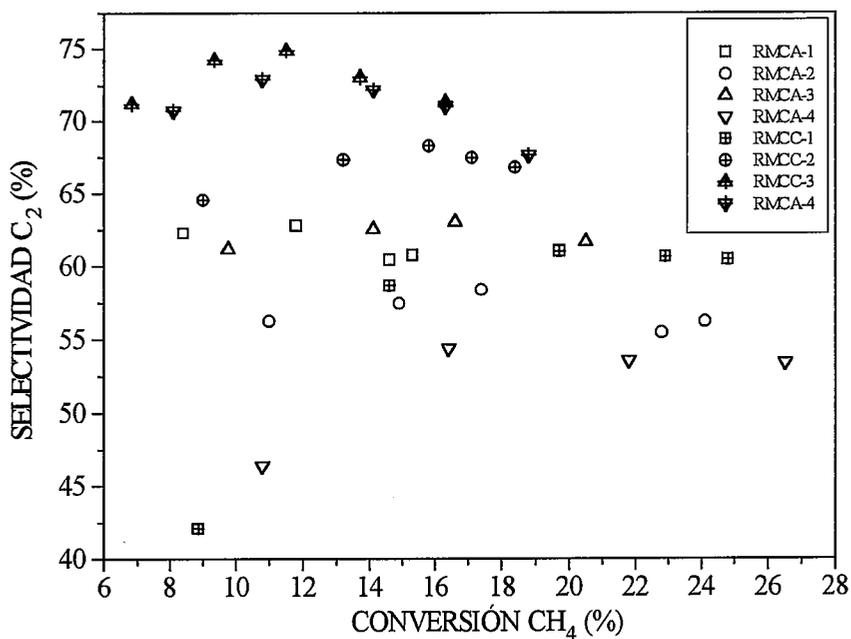


Figura V.20. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para los reactores RMCA y RMCC de 20 cm de longitud (tabla V.6).

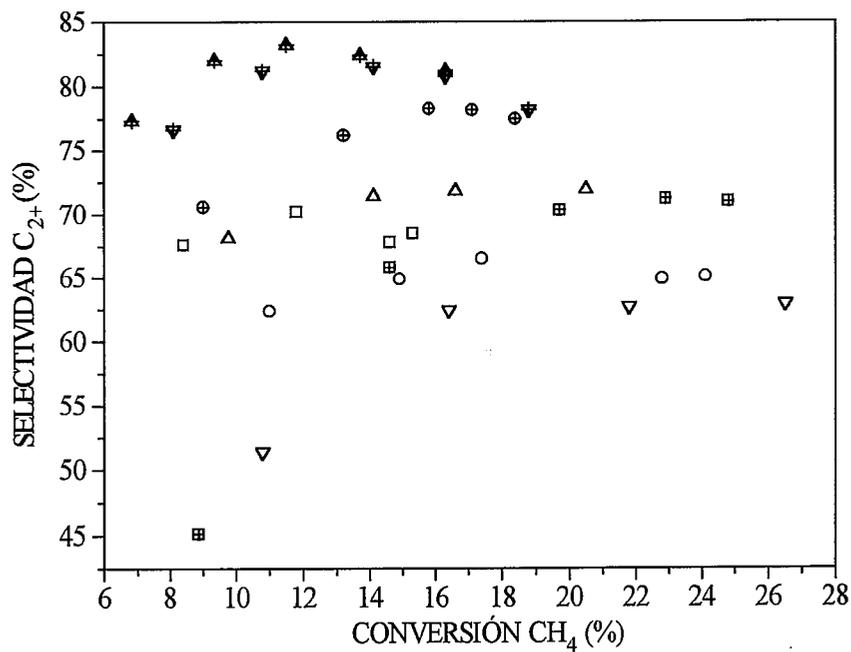


Figura V.21. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.20.

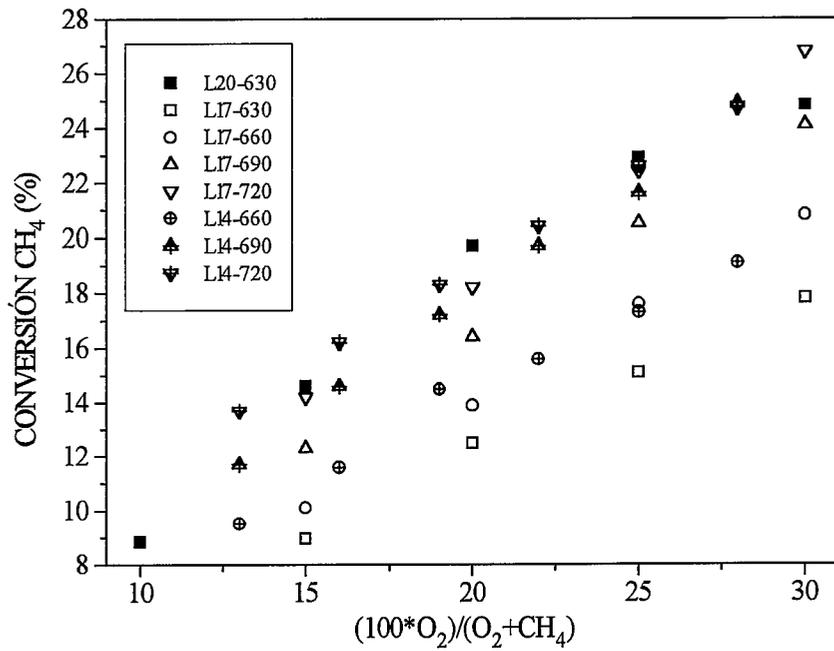


Figura V.22. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$ para tres longitudes distintas de lecho de catalizador (tabla V.7). F= 350 cm³/min.

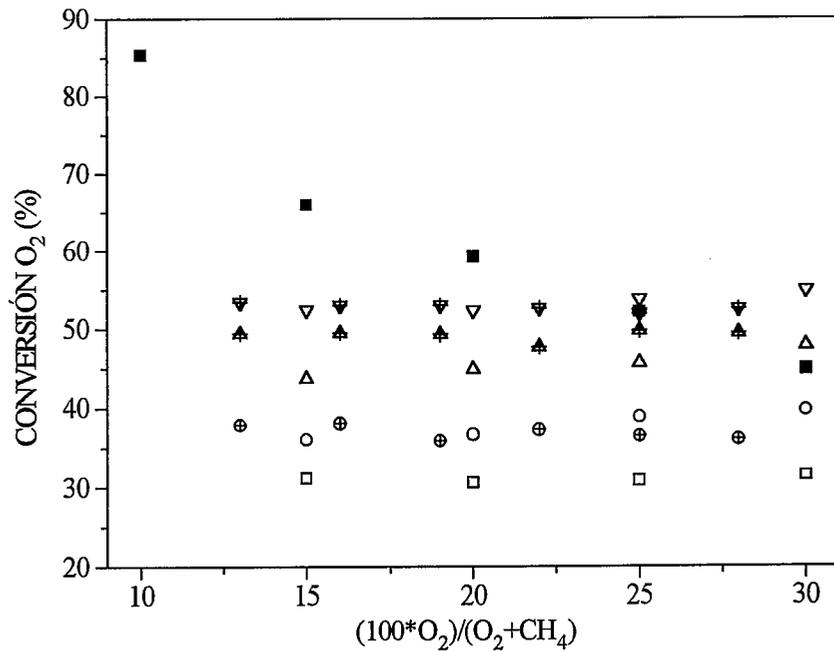


Figura V.23. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.22.

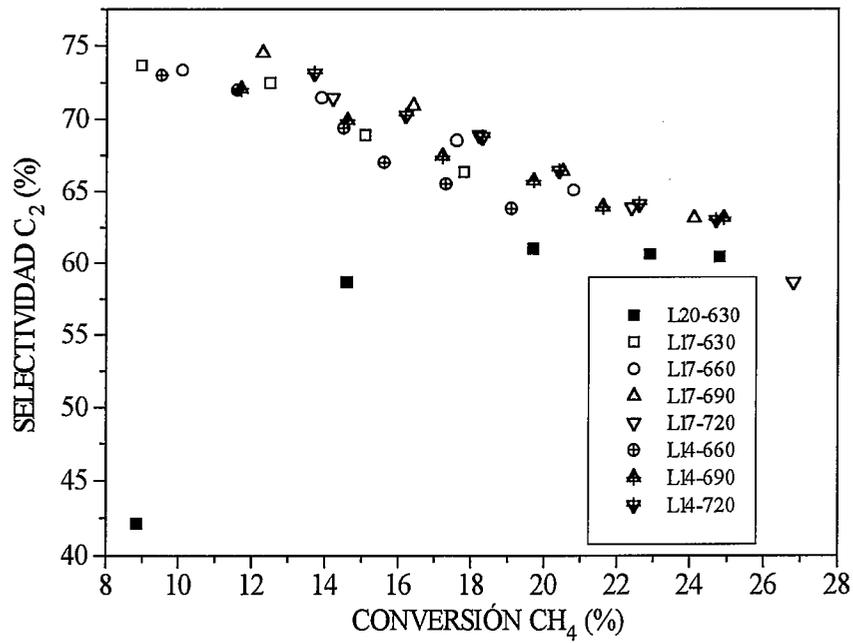


Figura V.24. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para tres longitudes distintas de lecho de catalizador (tabla V.7). F= 350 cm³/min.

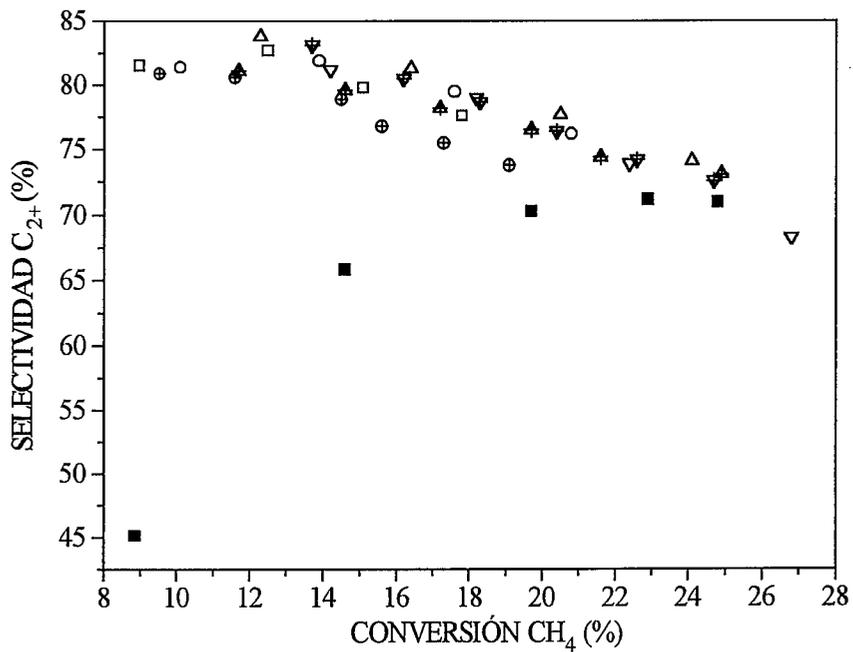


Figura V.25. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.24.

Tabla V.7. Condiciones de operación de los experimentos en los que se ha variado la longitud del lecho de catalizador. $F= 350 \text{ cm}^3/\text{min}$.

L (cm)	T_N (°C)	W (g)	Curvas de las figuras V.22-V.25
20	630	7.60	L20-630
17	630	6.57	L17-630
17	660	6.57	L17-660
17	690	6.57	L17-690
17	720	6.57	L17-720
14	660	4.84	L14-660
14	690	4.84	L14-690
14	720	4.84	L14-720

De las tres longitudes estudiadas, la de 20 cm es con claridad la que da peores resultados en cuanto a selectividad-conversión (figuras V.24 y V.25), lo que puede deberse a los acusados perfiles de temperatura existentes. Los resultados del experimento con longitud de 20 cm proporcionan unas de las mayores conversiones de CH_4 (figura V.22) y de O_2 (figura V.23), lo que es debido en parte al mayor tiempo de residencia, pero también a la mayor temperatura existente en la parte central del reactor.

En cuanto a los experimentos con 17 y 14 cm de longitud de lecho catalítico, en éstos las diferencias en las curvas de selectividad-conversión son menores. En estos reactores las temperaturas reales están más próximas, ya que la pendiente de los perfiles (figura V.7) crece muy deprisa en los primeros centímetros, hasta hacerse cero en el centro del reactor. Entonces, para las dos longitudes de 17 y 14 cm, como la temperatura real es parecida, las conversiones de CH_4 son casi intercambiables. A pesar de todo, existen diferencias significativas en las curvas de selectividad-conversión. Mientras que el reactor con 17 cm de lecho alcanza sus mejores resultados a la temperatura nominal de 690 °C, el de 14 cm lo hace a 720 °C, en buena parte del intervalo de conversión de CH_4 (figura V.25), y a partir de conversiones de CH_4 de más del 20 % cuando la temperatura es de 690 °C. Esto puede ser debido a dos motivos: a que el óptimo se produzca en realidad a igual temperatura real y a que en el reactor de 17 cm longitud existe un mayor efecto catalítico de la pared cuando la temperatura es de 720 °C.

En términos absolutos, el mejor resultado es para el reactor de 17 cm y a una temperatura nominal de 690 °C, cuya curva de selectividad-conversión supera a las restantes (figura V.25). Si se supone que para las dos longitudes de 17 y 14 cm se ha alcanzado el óptimo, se podría aventurar que esta mejora del reactor de 17 cm se debe a

prolongar la distribución de O_2 durante 3 cm más. La ventaja del reactor de membrana sobre el convencional está en la distribución de O_2 a lo largo del lecho de catalizador. La ventaja de un reactor de membrana con respecto a otro reactor de membrana podría estar en su longitud, ya que, en principio, cuanto más se alargue la pared permeable más diferencia en los resultados se podría establecer, al menos si se consideran sólo los aspectos cinéticos. Por otra parte, las membranas presentan una actividad catalítica indeseada, que aumentará con la longitud del reactor. En el límite, para una membrana infinitamente larga la selectividad sería cero, ya que, en último término, todos los productos formados reaccionarían sobre ella.

Dicho esto parece que la longitud del reactor habría de pasar por un óptimo, resultado del compromiso entre los dos factores anteriores. En nuestro caso, a la vista de los resultados, no se estaría muy lejos de dicho óptimo. Los mejores resultados de la figura V.25, aunque se obtienen con el reactor de 17 cm, no presentan grandes diferencias con los obtenidos con el reactor de 14 cm.

V.5. Influencia de las dimensiones del lecho de catalizador y del material de la pared en el reactor convencional.

El objeto de este apartado es conocer, por una parte, la influencia del material de la pared en el reactor convencional cargado con el catalizador Li/MgO y, por otra parte, el efecto de las dimensiones del lecho de catalizador, de forma análoga a como se hizo con el reactor de membrana. Conocidas estas influencias las comparaciones entre este reactor y el de membrana serán más precisas.

Ya se ha visto que las variaciones en la dimensión del lecho de catalizador en el reactor de membrana estaban limitadas por el efecto catalítico indeseado de la membrana. En este caso se han probado tres materiales de pared distintos: alúmina sinterizada, cuarzo y alúmina porosa; y también se han probado tres configuraciones anulares y una cilíndrica. Los experimentos se han llevado a cabo a 750 °C, casi la temperatura más alta utilizada en los experimentos de A.O.M. que se presentan en esta memoria. Con esta alta temperatura se espera poner de manifiesto la influencia de la pared en el reactor convencional. En la tabla V.8 se encuentran las dimensiones, flujos y pesos de catalizador para cada uno de los experimentos de este apartado.

Excepto el reactor de cuarzo de "4.0 x 6.0" los demás han sido utilizados de una forma u otra en el trabajo que ya se ha expuesto. Atendiendo al tiempo espacial, en los dos primeros experimentos de la tabla V.8 es de 2.11 g·s/cm³ y en los otros dos del doble, 4.22 g·s/cm³, debido a la mayor carga de catalizador. Sin embargo, debe

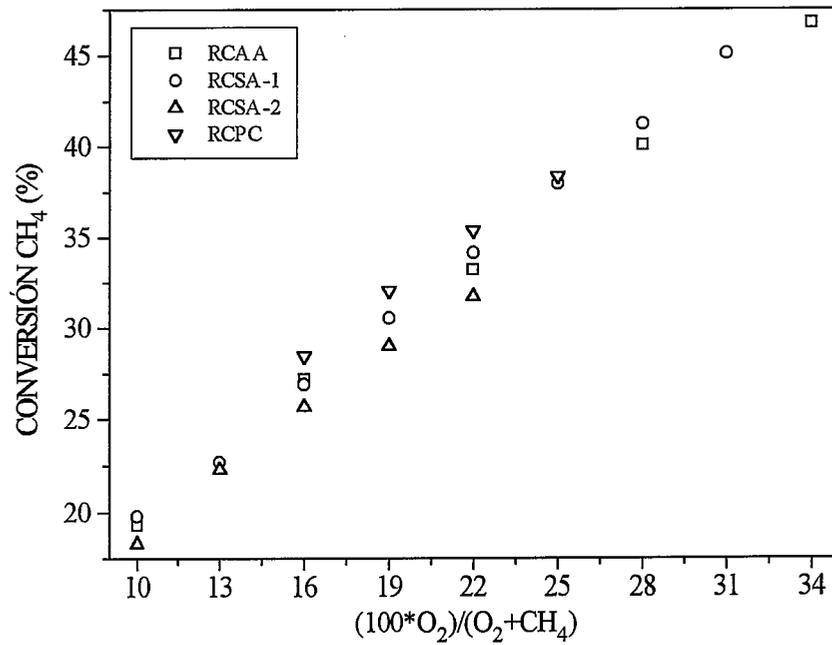


Figura V.26. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$ para los cuatro reactores convencionales de la tabla V.8. T_N = 750 °C.

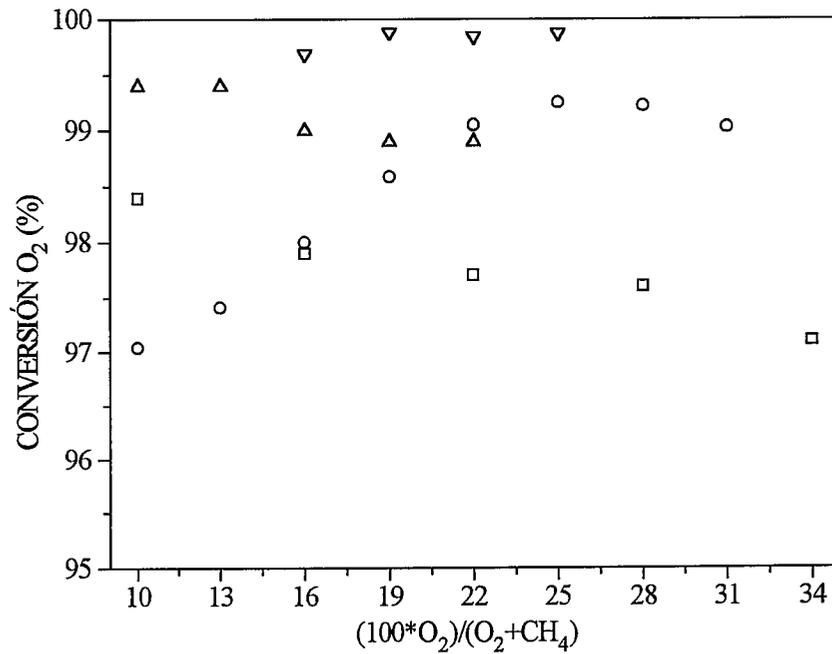


Figura V.27. Conversiones de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguals condiciones y leyenda que en la figura V.26.

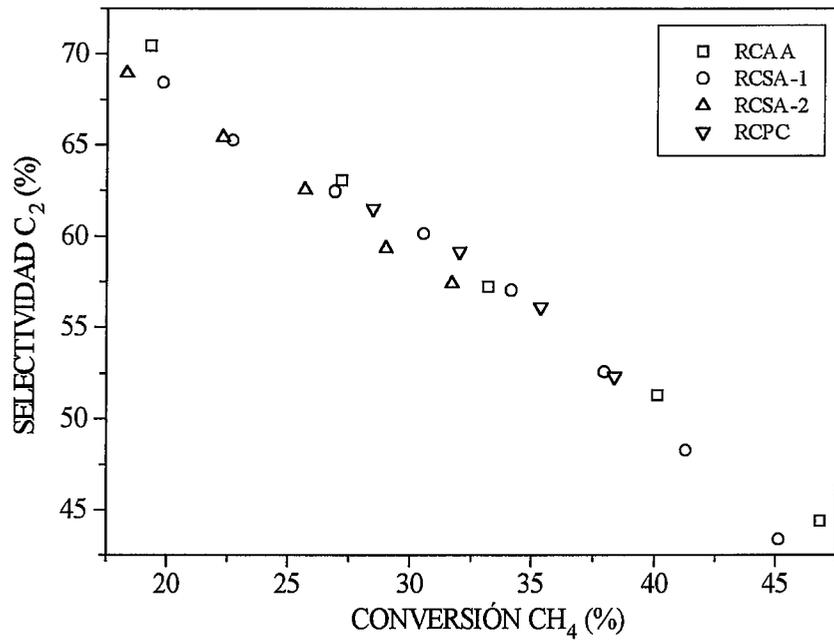


Figura V.28. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄ para los cuatro reactores convencionales de la tabla V.8. T_N= 750 °C.

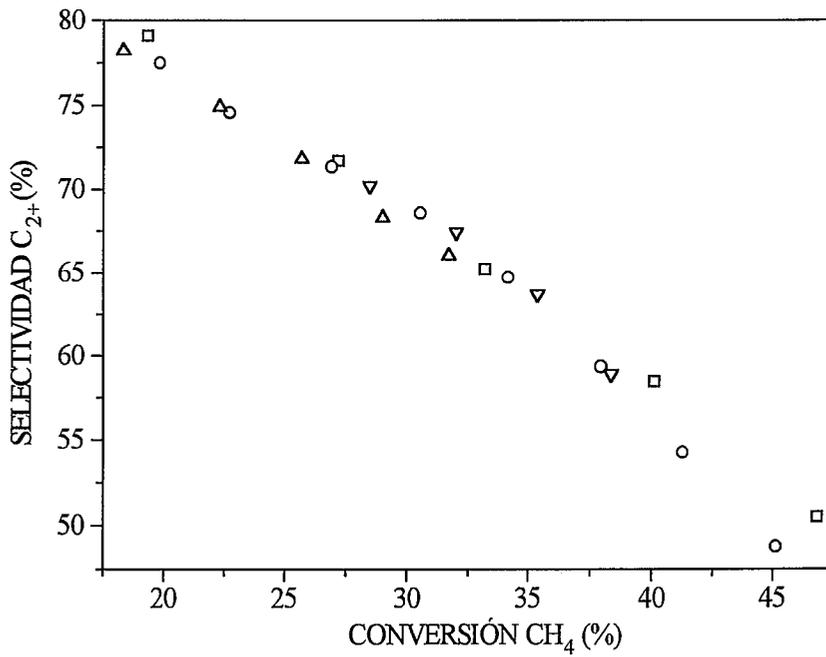


Figura V.29. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Igualmente condiciones y leyenda que en la figura V.28.

recordarse que a menudo en estos reactores convencionales integrales el tiempo espacial no es una variable significativa, ya que el O_2 se agota en una fracción de la longitud del reactor.

Tabla V.8. Experimentos realizados con diferentes reactores convencionales. $T_N = 750$ °C.

Reactor	Material (i)	$d_{ext} \times D_{int}$ (mm) (ii)	Flujo (cm^3/min)	W (g)	Curvas de las figuras V.25-29
RCAA	Al_2O_3 sinterizada	4.0 x 6.8	256	4.50	RCAA
RCSA	SiO_2 (cuarzo)	4.0 x 6.0	161	2.83	RCSA-1
RCSA	SiO_2 (cuarzo)	4.0 x 8.0	181	6.36	RCSA-2
RCPC	Al_2O_3 porosa	- x 6.7	172	6.07	RCPC

(i) Se refiere al material de la pared del reactor que, aunque se da de forma implícita en la nomenclatura del reactor se vuelve a recordar aquí.

(ii) d_{ext} es el diámetro externo de la vaina de los termopares que recorre el interior del lecho de catalizador D_{int} es el diámetro interno del tubo que hace de reactor. En los reactores cilíndricos no existe vaina de cuarzo.

La diferencia entre los resultados obtenidos con estos cuatro reactores no es mucha, como puede verse en las figuras V.26 a V.29. En cuanto a las conversiones de CH_4 (figura V.26), las del reactor de pared de cuarzo de "4.0 x 8.0" son algo inferiores a las del resto, como también lo son sus selectividades para una conversión dada (figuras V.28 y V.29).

En principio, dadas las características del catalizador, una pared de cuarzo tendría que ser desventajosa frente a una de alúmina, pero resulta difícil ver unas diferencias claras al respecto, al menos cuando se comparan los resultados de los dos reactores de alúmina frente a los de cuarzo "4 x 6". Es posible que el tiempo que duran los experimentos no sea suficiente para poder apreciar la desactivación preferencial del catalizador Li/MgO en el caso de los reactores de cuarzo.

En el capítulo III se encontró que en experimentos sin catalizador los reactores convencionales de pared porosa, aunque menos activos, proporcionaban la misma baja selectividad que los reactores de membrana; y, sin embargo, los reactores convencionales de pared de alúmina sinterizada eran poco activos, pero con una selectividad aceptable,

se podría decir que la de la fase gas. Por tanto, cabría esperar al comparar los resultados de los reactores RCAA y RCPC un peor funcionamiento del segundo. No es así, ya que en las figuras V.28 y V.29 los resultados del reactor convencional con pared porosa son tan buenos como los del reactor con pared sinterizada. Lo que ocurre en este caso es que la actividad catalítica indeseada de la pared porosa queda enmascarada, al ser las conversiones de CH_4 relativamente altas.

Se puede concluir que los experimentos no son lo suficiente largos como para que una pared de cuarzo suponga desventaja frente a otra de alúmina. También se puede concluir que, al menos en las condiciones probadas, utilizar un reactor de alúmina con pared porosa frente a otro con pared sinterizada no supone diferencias apreciables, estas diferencias, de existir, disminuirían al ir a valores bajos de temperatura, con la consiguiente pérdida de actividad de la pared porosa. Como estas pruebas se han realizado a una temperatura nominal alta, $750\text{ }^\circ\text{C}$, no cabe esperar mayores diferencias a las temperaturas empleadas en la mayor parte de los experimentos, que no superan los $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Por último, hay que señalar que así como en los reactores de membrana aumentar la cantidad de catalizador por unidad de longitud es beneficioso porque supone una dilución de la contribución de la membrana, hacer lo mismo en los reactores convencionales (como se constata al comparar los resultados de los dos reactores de cuarzo) no reporta los mismos beneficios, sino que disminuye la estabilidad del reactor (este asunto se tratará en capítulos sucesivos con más detenimiento), y se empobrecen los resultados como consecuencia del aumento de la oxidación de los productos.

V.6. Funcionamiento comparado de las configuraciones anular y cilíndrica en los reactores de membrana y convencional.

Los experimentos que se reúnen en la tabla V.9 han sido realizados con la membrana M3, todos a $690\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura nominal. Esta temperatura es menor que la utilizada al estudiar la influencia de las dimensiones del lecho en los reactores de membrana (apartado V.4.1) a fin de lograr mayores variaciones en la conversión de CH_4 al variar el flujo de la alimentación. Los dos experimentos con reactores anulares son los mismos que se mostraron en el capítulo anterior en el apartado IV.5.2, correspondiente al catalizador Li/MgO (B).

Si se atiende sólo a las conversiones de CH_4 (figura V.30), éstas disminuyen al aumentar el tiempo espacial sólo en los reactores anulares, tanto en el convencional (RCPA) como en el de membrana (RMCA). En estos experimentos la temperatura

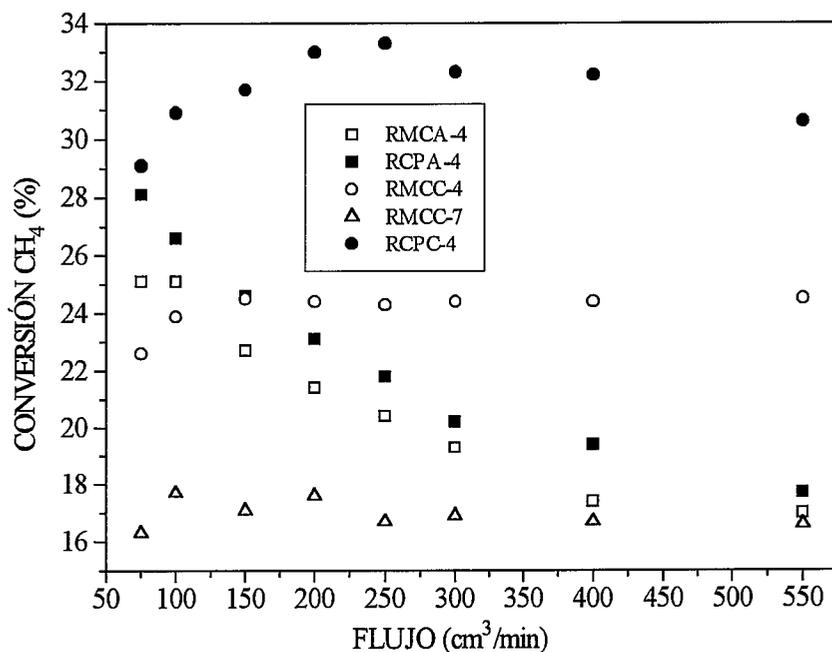


Figura V.30. Conversión de CH₄ frente al flujo para los reactores de membrana y convencionales cilíndricos y anulares (tabla V.9). T_N= 690 °C.

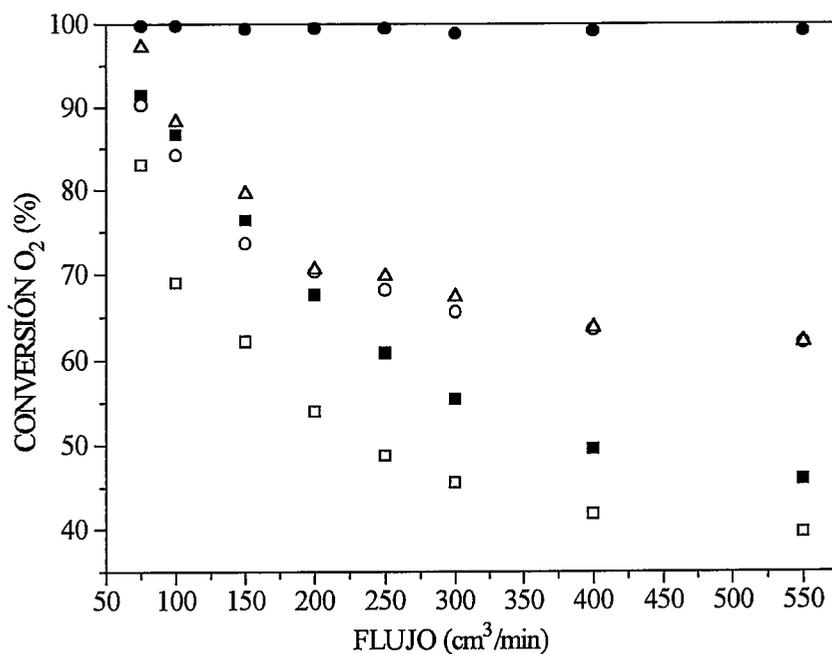


Figura V.31. Conversiones de O₂ frente al flujo. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.30.

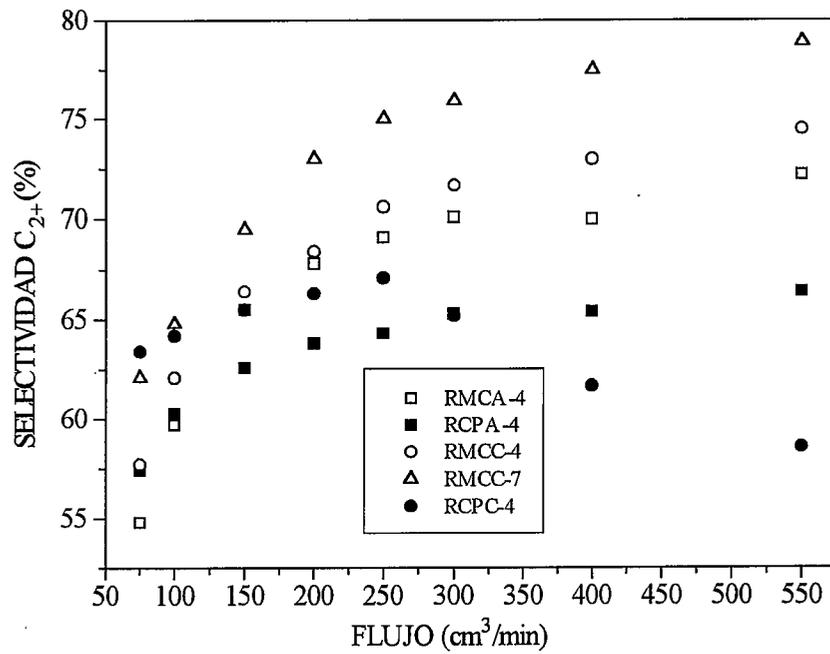


Figura V.32. Selectividad a C_{2+} frente al flujo para los reactores de membrana y convencionales cilíndricos y anulares (tabla V.9). $T_N = 690\text{ }^\circ\text{C}$.

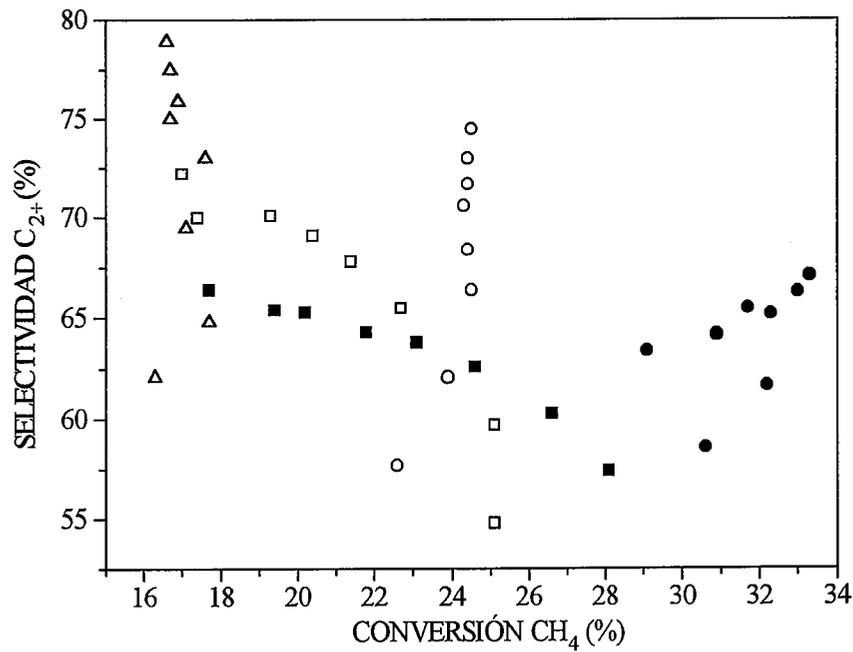


Figura V.33. Selectividad a C_{2+} frente a conversión de CH_4 . Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.32.

nominal es 60 °C inferior a la utilizada en el apartado V.4.1, donde en ninguno de los reactores anulares aumentaba la conversión de CH₄ al hacerlo el tiempo espacial. Al pasar a reactores cilíndricos en todos los casos la conversión de CH₄ permanece casi constante, las razones de esta aparente anomalía ya se discutieron en el apartado V.4.1, la única diferencia es que ahora se produce a una temperatura nominal inferior.

Tabla V.9. Funcionamiento comparado de las configuraciones anular y cilíndrica en los reactores de membrana y convencional. T_N= 690 °C.

Reactor	W (g)	CH ₄ /O ₂	Curvas de las figuras V.30-33
RMCA	2.42	4	RMCA-4
RCPA	2.42	4	RCPA-4
RMCC	3.70	4	RMCC-4
RMCC	3.70	7	RMCC-7
RCPC	3.70	4	RCPC-4

En cuanto a la conversión de O₂ (figura V.31) para los reactores de membrana, la tendencia es la misma que la que se vio en el apartado recién citado, es decir, aumentan con el tiempo de residencia, al pasar de la configuración anular a la cilíndrica y al disminuir el valor de CH₄/O₂. Para el reactor convencional anular sucede lo mismo, pero en el cilíndrico la actividad del sistema es suficiente para que el aumento de la temperatura en el reactor, producido por los flujos crecientes, compense el descenso previsible en la conversión al disminuir el tiempo de residencia.

En la figura V.32 se representa la variación de la selectividad a C₂₊ con el flujo total para los cinco experimentos. En los reactores de membrana la selectividad aumenta con el flujo hasta alcanzar una meseta, lo que se traduce para la configuración cilíndrica en un aumento continuo del rendimiento (no representado) hasta alcanzar su máximo valor, al permanecer invariable la conversión de CH₄ (alrededor del 17 % para CH₄/O₂= 7 y del 24 % para CH₄/O₂= 4).

En el reactor convencional cilíndrico (RCPC) la selectividad a C₂₊ alcanza su máximo cuando el valor del flujo es de 250 cm³/min. Como la conversión de CH₄ apenas varía, dicho máximo coincide con el correspondiente en el rendimiento a C₂₊. Cuando el flujo es de más de 250 cm³/min la energía que se libera en el reactor hace que la temperatura en el punto caliente suba lo suficiente como para favorecer las reacciones de oxidación total. Hasta tal punto es así que, a causa de que el O₂ (su conversión es

siempre del 100 %, figura V.31) empieza a invertirse en producir CO_x , la conversión de CH_4 desciende cuando el flujo va más allá de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Si ahora se examinan las curvas de selectividad-conversión (figura V.33), se pueden encontrar variaciones inesperadas para los reactores cilíndricos. Las de los reactores anulares son comunes y ya se han comentado antes. En el reactor de membrana la curva selectividad-conversión es una línea casi vertical puesto que la selectividad aumenta con el flujo y, al mismo tiempo, la conversión de CH_4 apenas varía; conforme aumenta la selectividad los puntos cada vez se juntan más, ya que, como se ha visto en la figura V.32, el aumento de la selectividad con el flujo llega a saturarse. En el reactor convencional cilíndrico hay una especie de histéresis: primero aumenta la selectividad con la conversión (hasta un valor de flujo de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$) y después disminuyen las dos; de este modo, podemos encontrar para un mismo valor de conversión dos de selectividad, un valor de selectividad alto a flujo bajo y otro valor de selectividad bajo a flujo alto.

Los resultados de este apartado confirman la ventaja de utilizar reactores de membrana cilíndricos, que resultan ser mucho más selectivos que los convencionales cilíndricos, cuando se sobrepasan ciertos valores de flujo total. Conviene no olvidar que, de cara a una estrategia industrial, trabajar a flujos más altos implica mayores producciones o reactores menores, con el correspondiente ahorro en la partida de inmovilizado.

V.7. Influencia de la impregnación de la membrana en los correspondientes reactores.

En este apartado se va a comparar el funcionamiento de dos reactores, uno conformado por una membrana impregnada con Li (la membrana M2), como las que se vienen utilizando hasta aquí, y otro conformado con una membrana impregnada con Na (la membrana M6). En el primer caso se cargaron 2.52 g de catalizador y en el segundo 2.84, el flujo en los dos casos fue de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Ya se vio en el capítulo III (Experimentos previos) que la impregnación con Na_2CO_3 proporcionaba una inertización del tubo de alúmina porosa utilizado como membrana superior a la impregnación con Li_2CO_3 . En este caso se añadió suficiente Na como para ahorrar una etapa de reducción de porosidad y de flujo de permeación con sol de sílice. Es decir, el Na taponó parte de la estructura de la alúmina. De cualquier modo, esta membrana con una alta carga de Na resistió sólo un experimento. Quizá el alto contenido de Na, junto con el hecho de que el coeficiente de expansión térmica del Na es

más alto que el del Li, produjo la rotura de la membrana. También se preparó otra membrana con mayor cantidad de Na, a la que sólo se le aplicó un ciclo de inmersión en sol de sílice, que se fracturó antes de ser probada. De esto se puede deducir que las membranas con excesivas cantidades de Na resultan frágiles. Las membranas preparadas con cantidades menores de Na, similares a las utilizadas en el caso del Li, dieron buenos resultados y resultaron ser estables, como se mostró en el capítulo de experimentos previos.

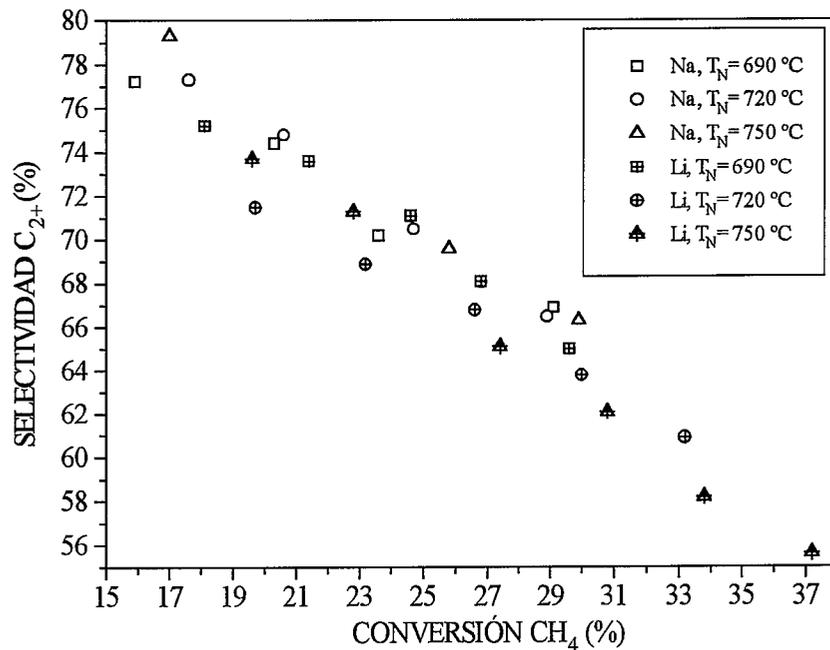


Figura V.34. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄ a tres temperaturas nominales distintas para una membrana impregnada con Na y otra impregnada con Li. F= 200 cm³/min.

En la figura V.34 se muestran las curvas de selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄ para las dos membranas, a tres temperaturas nominales distintas: 690, 720 y 750 °C. En el caso de la membrana de Na no hay apenas variación con la temperatura, en todo caso 720 y 750 °C irían algo mejor que 690 °C. Con la membrana de Li es más beneficioso usar temperaturas bajas, mejor 690 y 720 °C que 750 °C. En todo caso, parece que los mejores resultados de la membrana impregnada con Li están a la altura de los mejores de la membrana impregnada con Na. Es decir, con la membrana con Na parece que se podría aumentar algo la temperatura de operación, pero sin producir una mejora significativa en el resultado global del reactor de membrana.

Estos resultados siguen la misma tendencia que los que se han mostrado en el apartado V.3.1, en el que se comparaban varios resultados obtenidos a diferentes temperaturas con membranas distintas. Había una membrana superior a otra, pero trabajando en unas condiciones adecuadas se podían paliar las desventajas de la membrana más activa. Esto no quiere decir que no sea interesante disponer de una membrana más inerte, pero conociendo la influencia de las variables de operación (temperatura, flujo y CH_4/O_2 , a las que añadiremos configuración del reactor) se puede alcanzar un óptimo de condiciones de operación para cada tipo de membrana en el que la influencia de las reacciones sobre la membrana puede ser muy reducida.

V.8. Funcionamiento óptimo del reactor de membrana.

Ya se ha visto que los mejores resultados se obtienen con el reactor de membrana cuando los flujos totales son altos y las temperaturas nominales no mayores de $720\text{ }^\circ\text{C}$ (muchas veces a $690\text{ }^\circ\text{C}$) y utilizando preferentemente la configuración cilíndrica. En este apartado se van a presentar resultados de dos experimentos en los que se trató de operar con el reactor de membrana en condiciones próximas al óptimo. En el primero (figuras V.35 a V.38), manteniendo la temperatura en $690\text{ }^\circ\text{C}$, se varió la relación CH_4/O_2 (dada como $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{CH}_4)$) para los siguientes flujos totales: 300, 500, 700, 900, 1100, $1300\text{ cm}^3/\text{min}$, flujos bastante altos, elegidos así para aproximarnos a la región considerada como óptima en el funcionamiento del reactor de membrana. En el segundo experimento se mantuvo el flujo constante en $700\text{ cm}^3/\text{min}$ y se varió la temperatura entre 630 y $750\text{ }^\circ\text{C}$. El reactor utilizado en los dos casos fue cilíndrico conformado con la membrana M7.

Las conversiones de CH_4 obtenidas a $690\text{ }^\circ\text{C}$ (figura V.35) siempre disminuyen al aumentar el flujo. Esto contrasta con los resultados del apartado V.7, donde se vio que en el reactor de membrana cilíndrico la conversión de CH_4 permanecía en la práctica constante cuando el flujo variaba de 75 a $550\text{ cm}^3/\text{min}$, para un valor de CH_4/O_2 máximo de 4. Una ventaja clara del reactor de membrana es su capacidad de operar con flujos tan altos como los aquí mostrados, que son inaccesibles para un reactor convencional de las proporciones utilizadas en este trabajo por cuestiones de estabilidad. Con éstos, aunque la conversión se redujese bastante, la cantidad de CH_4 que reacciona, y por tanto la energía que se libera en el proceso, es tal que un reactor convencional vería incrementarse la temperatura de su punto caliente hasta convertir al reactor en inestable o imposible de estabilizar. En un reactor de membrana la energía se libera a todo lo largo del lecho de catalizador, esto no quiere decir que no haya aumento neto de la temperatura media en el reactor, pero éste se mantiene dentro de proporciones

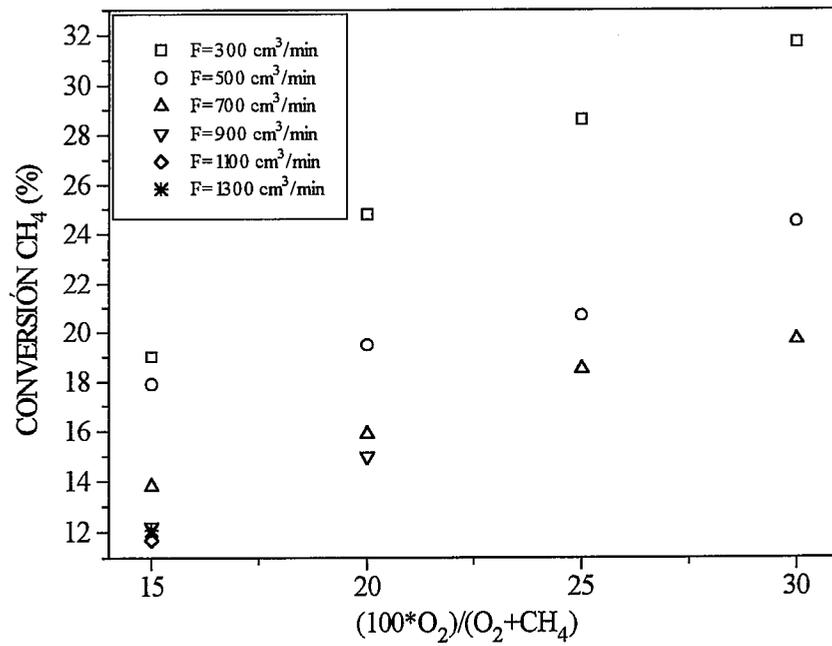


Figura V.35. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el RMCC a flujos elevados. T_N = 690 °C.

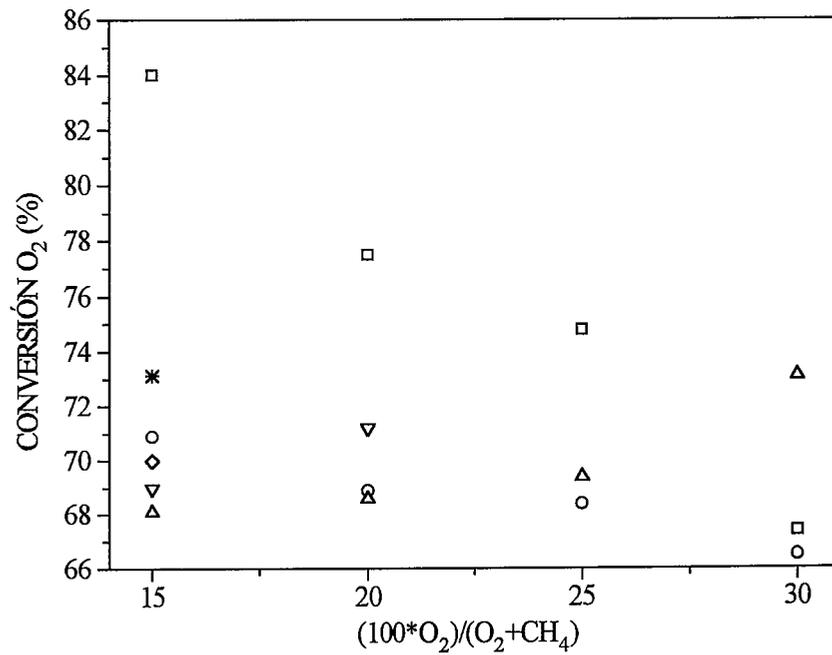


Figura V.36. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.35.

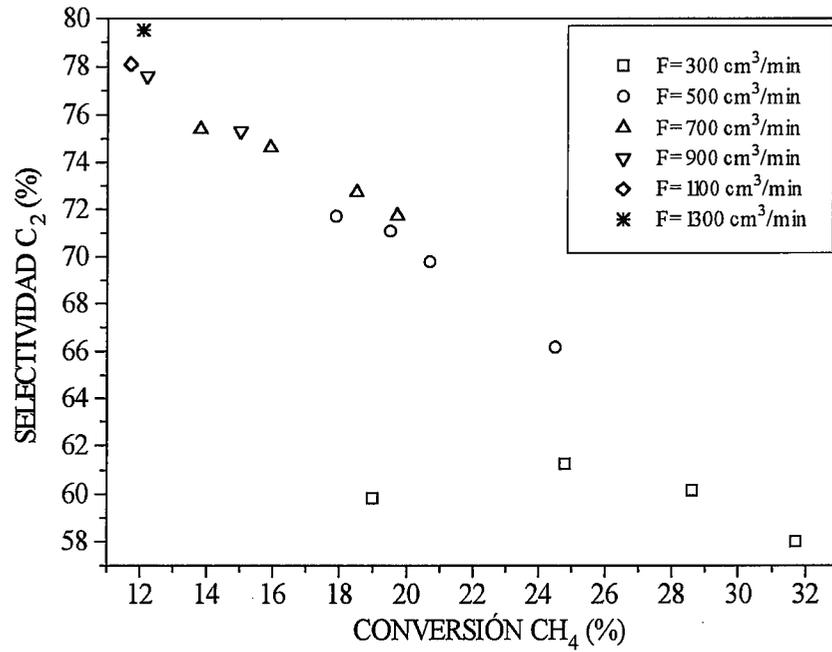


Figura V.37. Selectividad a C₂ frente a (100*O₂)/(O₂+CH₄) para el RMCC a flujos elevados. T_N= 690 °C.

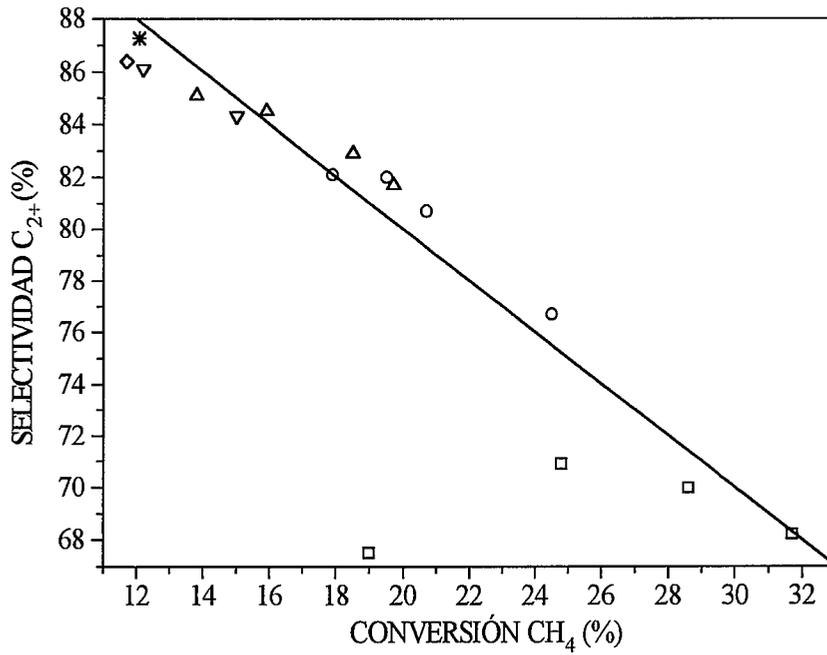


Figura V.38. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Igualmente condiciones y leyenda que en la figura V.37.

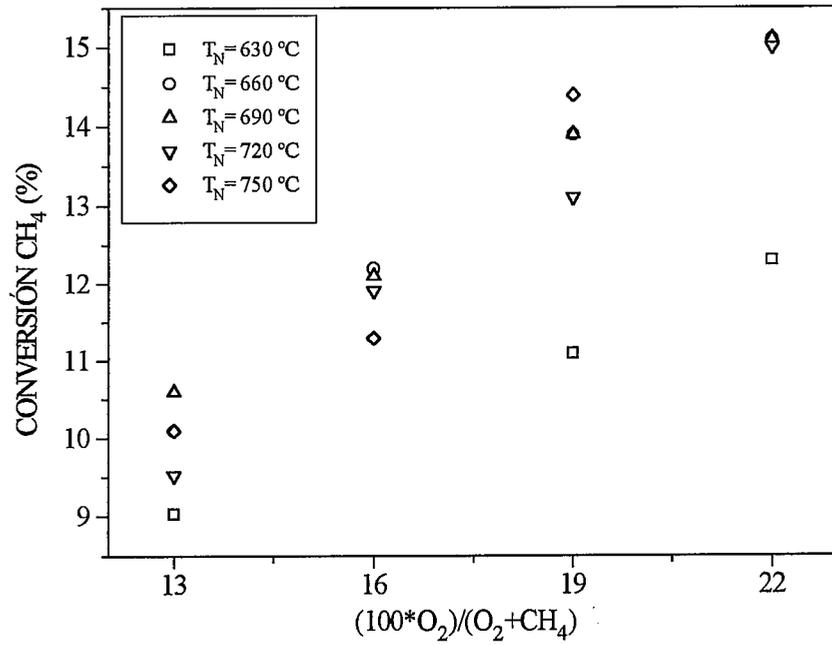


Figura V.39. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para el RMCC a diferentes temperaturas nominales. F= 700 cm³/min.

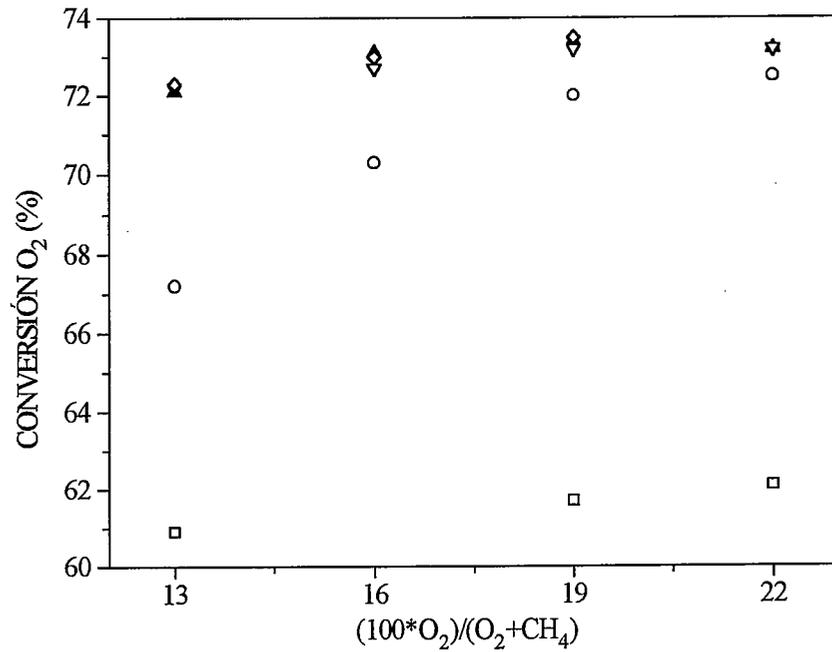


Figura V.40. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.39.

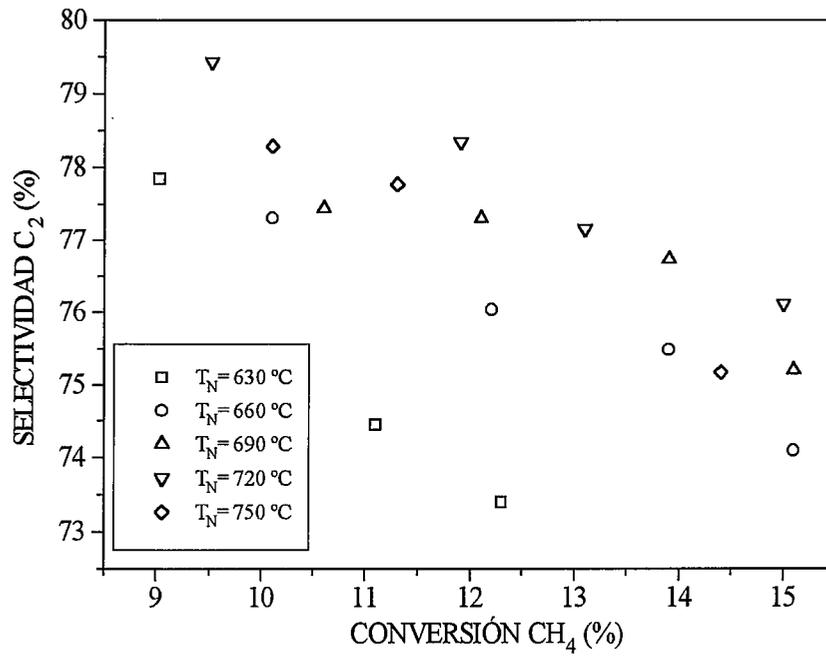


Figura V.41. Selectividad a C₂ frente a (100*O₂)/(O₂+CH₄) a diferentes temperaturas nominales para el RMCC. F= 700 cm³/min.

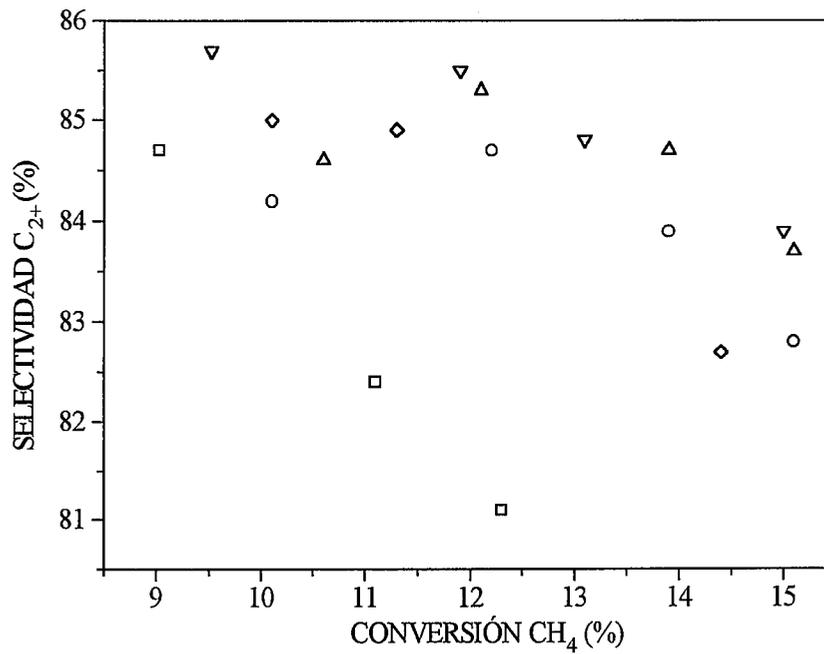


Figura V.42. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura V.41.

manejables. Una comparación más detallada de la estabilidad de los reactores convencionales y de membrana se presenta en el capítulo IX.

En cuanto a las conversiones de O_2 (figura V.36), también éstas disminuyen con el flujo y, como pasa con las de CH_4 , esta disminución es mayor al pasar de 300 a 500 que de 500 a los valores mayores de flujo, en cm^3/min . Este O_2 que se convierte de más a flujo de 300 cm^3/min no sólo se utiliza para alzar la conversión de CH_4 , sino que también se utiliza para producir la oxidación total. En las figuras V.37 y V.38 las curvas que corresponden a flujo 300 cm^3/min pasan por un máximo, como ya se ha visto en otras ocasiones (ver apartado V.3.2), y presentan unas selectividades inferiores a las obtenidas con los otros flujos.

Para analizar con más detalle la figura V.38 se va a introducir un concepto propuesto por Maitra (1993) en un estudio crítico de los catalizadores de A.O.M. Este autor sugiere, para determinar la bondad de los resultados de A.O.M., analizar la suma de la conversión de CH_4 más la selectividad a C_{2+} ($X_{CH_4}+S_{C_{2+}}$). Dicho autor recopila todos aquellos resultados cuya suma $X_{CH_4}+S_{C_{2+}}$ es de más de 80. En este caso en la figura V.38, junto a los resultados experimentales, se ha dibujado una línea recta que comprende puntos cuya suma $X_{CH_4}+S_{C_{2+}}$ es de 100.

Contrastar los resultados con esta recta conducirá a sopesar con más objetividad aquellas selectividades muy altas, pero con conversiones bajas, cuyas suma no supere o no se acerque al 100. Como puede verse en la figura V.38 en todo el intervalo de conversiones de CH_4 , entre el 12 y el 32 %, hay puntos alrededor de dicha recta, y entre el 16 y el 24 % de conversión de CH_4 se obtienen resultados por encima de la recta del 100. Si se contrastasen con dicha línea los resultados de los experimentos hechos en reactor de membrana y vistos hasta ahora pocos de ellos estarían en o sobre dicha línea, para esto basta ver la situación relativa de los puntos que corresponden al flujo de 300 cm^3/min , aunque uno de esos puntos, el de mayor conversión de CH_4 , se sitúa sobre la misma línea del 100.

Por otra parte, los mejores resultados en los experimentos de las figuras V.35 a V.38 se obtuvieron con flujos de 500 y 700 cm^3/min , sobre todo con 500, si se tiene en cuenta que la conversión de CH_4 es mayor que con 700 cm^3/min . Con estos flujos tan altos, aunque las conversiones de CH_4 sean de menos del 25 %, las producciones en mol/s en todo el reactor son muy grandes, de modo que lo que se produce en la membrana o en sus inmediaciones es de menor valor relativo. En definitiva, una vez más, una elección apropiada de las condiciones de operación conduce a un buen funcionamiento del reactor de membrana. El principal inconveniente de este modo de

operar está en el O_2 no convertido que sale del reactor junto a los hidrocarburos producidos.

Los resultados que se pueden ver en las figuras V.39 a V.42 fueron obtenidos manteniendo el flujo constante en $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ y variando la temperatura. Puede observarse que las tendencias de las conversiones de CH_4 y de O_2 son las habituales. Como el mayor valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ utilizado es de 22, la conversión de CH_4 no pasa del 15 %.

En cuanto a las curvas de selectividad-conversión, a excepción de los valores obtenidos a $630 \text{ }^\circ\text{C}$ para los que parece que el catalizador se queda lejos de su temperatura mínima de funcionamiento correcto, los demás resultados están más o menos agrupados en una zona restringida. Hay un óptimo en la temperatura, a $690\text{-}720 \text{ }^\circ\text{C}$, pero los resultados a 630 y $750 \text{ }^\circ\text{C}$ son similares. Cuando se ve la variación con la temperatura del rendimiento a C_{2+} obtenida por otros autores (Korf y cols. (1992)) para este catalizador Li/MgO en reactores convencionales diferenciales, el máximo presenta una meseta en un intervalo de temperatura que va casi de 750 a $850 \text{ }^\circ\text{C}$. En este apartado hay buenos resultados desde 660 a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura nominal, lo que corresponde a una temperatura media en el reactor que va desde 692 hasta $792 \text{ }^\circ\text{C}$, y si se consideran las temperaturas de los máximos de los perfiles, éstas van desde unos 700 hasta unos $810 \text{ }^\circ\text{C}$. Es decir, la zona de buen funcionamiento del catalizador Li/MgO se extiende sobre un intervalo de temperatura de casi $100 \text{ }^\circ\text{C}$, y la misma anchura tiene el intervalo de temperatura cuando el reactor de membrana funciona en unas condiciones de flujos que reducen, hasta niveles mínimos, la influencia negativa de la membrana para la reacción de A.O.M.

Como conclusión a este apartado, se puede decir que si las condiciones no son apropiadas el intervalo de temperatura para el óptimo funcionamiento del reactor de membrana se estrecha y se queda entre $690\text{-}720 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura nominal, si bien en la mayoría de los casos la temperatura nominal óptima de funcionamiento estaría en $690 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, si el flujo total es muy alto dicho intervalo puede ir desde 660 hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura nominal.

V.9. Discusión de las curvas de selectividad frente a conversión en los reactores de membrana.

En este apartado se van a analizar los diferentes tipos de curvas de selectividad frente a conversión que han ido apareciendo en los experimentos realizados hasta el momento con reactor de membrana. Se han encontrado cuatro tipos distintos que, en

aparición, son comportamientos anómalos, ya que se desvían del comportamiento habitual que corresponde a una variación casi lineal de pendiente negativa y variable según el catalizador y las condiciones de operación, tal como se encuentra en los reactores convencionales.

En la figura V.43 se representan los cuatro tipos de curvas de que se acaba de hablar, todas ellas corresponden a resultados experimentales ya comentados. No se indican las condiciones precisas con que se obtuvieron, puesto que lo que se pretende aquí es dar una visión general del comportamiento del reactor de membrana. En la tabla V.10 se señalan el reactor y las condiciones (de forma cualitativa) con que se obtuvo cada curva.

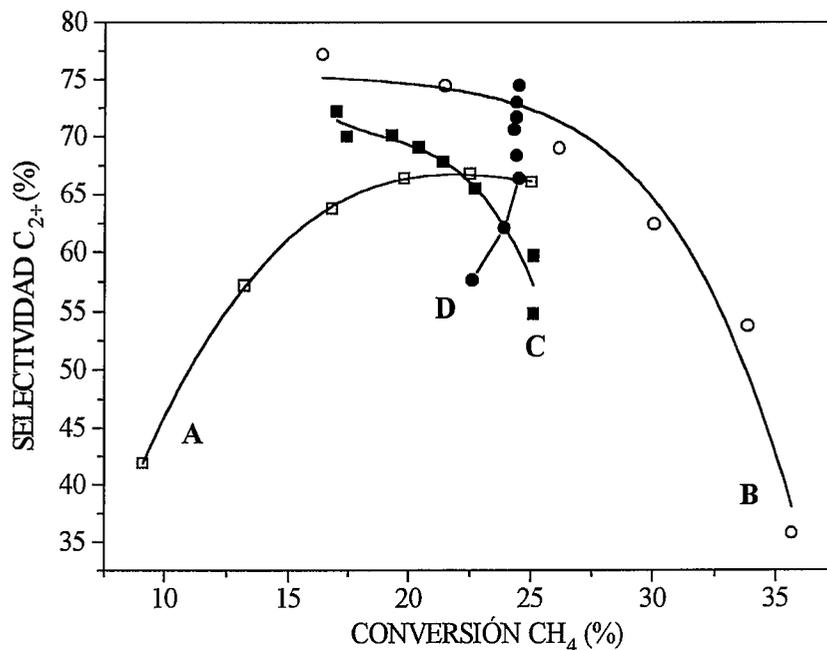


Figura V.43. Los cuatro tipos de curvas de selectividad frente a conversión que se han obtenido en los experimentos con reactores de membrana. Las condiciones se describen cualitativamente en la tabla V.10.

Los diferentes comportamientos, que implican estas cuatro curvas, están ligados a los siguientes factores:

- (1) La membrana cerámica que conforma el reactor de membrana no es inerte para el proceso de A.O.M.
- (2) La influencia de la temperatura sobre la actividad de la membrana.

- (3) Al comportamiento del propio catalizador.
- (4) A la no isothermicidad del reactor utilizado.

Para la explicación de los cuatro tipos de curvas de selectividad frente a conversión mostradas en la figura V.43 se considerará el efecto combinado de estos cuatro factores.

Tabla V.10 Reactores y condiciones cualitativas con que se obtuvieron los diferentes tipos de curvas de selectividad frente a conversión.

Reactor	Flujo total	CH ₄ /O ₂	Curva
anular	bajo	variable	A
cilíndrico	alto	variable	B
anular	variable	constante	C
cilíndrico	variable	constante	D

La curva "A" es representativa del comportamiento en el que la selectividad crece con la conversión hasta alcanzar un máximo, cuando la variación de la conversión se obtiene modificando la relación CH₄/O₂. Ya se ha dicho que lo normal es que la selectividad disminuya al aumentar la conversión. Sin embargo, en la tabla V.10 se observa que el flujo del experimento correspondiente era bajo, lo que quiere decir que la velocidad de reacción del CH₄ (mol/s) en todo el reactor, en el catalizador y en la membrana, es pequeña cuando la conversión de CH₄ es baja. Como ya se puso de manifiesto en el capítulo III, la velocidad de reacción del CH₄ sobre la membrana en presencia de O₂ sólo dependía de la temperatura y la membrana catalizaba principalmente la oxidación profunda a CO y CO₂. En estas condiciones, a conversiones de CH₄ bajas la mayor parte de la reacción tiene lugar sobre la membrana, con lo cual la selectividad es muy baja. Al aumentar la conversión de CH₄ (disminuyendo el valor de CH₄/O₂) en el reactor, como lo que convierte la membrana prácticamente no varía, los productos formados sobre el catalizador con buena selectividad empiezan diluir a los productos de oxidación provenientes de la membrana, de modo que a la salida del reactor se puede ver un aumento de la selectividad. Se llega a un máximo puesto que este efecto, de dilución de los productos de oxidación formados en la membrana con los hidrocarburos formados en el catalizador, se contrapone con la propia oxidación de éstos favorecida por su creciente concentración en el reactor y por la presencia de O₂ no reaccionado, entrándose así en el comportamiento habitual en el que la selectividad disminuye al aumentar la conversión. Estas condiciones no llegan a alcanzarse en la curva "A" de la figura V.43.

Si bien temperaturas altas y flujos bajos, esto es, alta participación de la membrana, llevan como se ha visto a un comportamiento como el de la curva "A", temperaturas bajas y flujos altos alterarán dicha curva hasta cambiar el signo de su pendiente. El pasar a un reactor cilíndrico, en el que se aumenta la proporción de superficie de catalizador con respecto a la superficie total dispuesta para la reacción (membrana más catalizador), también supondría mejora.

La curva "B", también obtenida variando la relación CH_4/O_2 , pero con un reactor cilíndrico y flujo alto, tiene la forma simétrica de la "A". Hasta conversiones moderadas la pendiente de la curva "B" es casi constante, pero cuando se llega al 30-35 % de conversión dicha pendiente aumenta y la selectividad cae con rapidez. Puesto que los flujos son altos y la configuración es cilíndrica, a conversiones bajas puede esperarse una ligera curvatura, pero sin llegar a aumentar la selectividad con la conversión como en la curva "A". Esta curva "B" no se debe a un efecto catalítico de la membrana, aunque sí es inherente al comportamiento del reactor de membrana. Las conversiones de CH_4 elevadas (> 30 %) se consiguen disminuyendo el valor de CH_4/O_2 , es decir, aumentando el flujo de O_2 a través de la membrana, ya que el flujo total permanece constante. Esto implica aumentar la concentración de O_2 a la salida del reactor, donde mayores son las concentraciones de C_2H_6 , C_2H_4 y C_3+ , susceptibles a la oxidación total. Esta caída final de la curva de selectividad-conversión se puede hallar también en los reactores convencionales, pero por otro motivo distinto, puesto que en éstos la conversión de O_2 es siempre del 100 %. En los reactores convencionales la caída abrupta de la curva está ligada a aumentos de temperatura en el punto caliente, hasta tal punto que se favorecen las reacciones de combustión.

Las curvas "C" y "D" están obtenidas en las mismas condiciones de temperatura y valor de CH_4/O_2 , pero con las configuraciones anular y cilíndrica, respectivamente. En la curva "C" se disminuye la conversión aumentando el flujo total (o disminuyendo el tiempo espacial), por ello su pendiente es la habitual entre el 15 y el 20 % de conversión, es decir, a conversiones obtenidas con flujos altos. Las conversiones más altas de la curva "C" fueron obtenidas con flujos muy bajos, en los que la participación de la membrana en el proceso es muy alta, con respecto a la participación total del reactor de membrana.

En la curva "D" la característica más llamativa está en su perpendicularidad con respecto al eje de abscisas. Esta curva se ha obtenido como la "C", pero con mayor cantidad de catalizador al utilizar una configuración cilíndrica. En este caso existe suficiente masa de catalizador como para tener altas velocidades de conversión en el

conjunto del reactor (mol/s), y la disminución que cabría esperar en la conversión al aumentar el caudal de la alimentación se compensa con un aumento de la temperatura real en el reactor, producida por el exceso de calor liberado en la reacción. Si bien no hay cambios importantes en la conversión, la selectividad no deja de aumentar con el flujo, ya que se reduce el tiempo de residencia de los productos de acoplamiento en el reactor. En suma, en este reactor cilíndrico el tiempo espacial se convierte en la variable más importante y, aunque apenas actúe sobre la conversión, sí actúa sobre la selectividad, que siempre aumenta al disminuir el tiempo espacial, tal como se ve en la curva "D".

Puede decirse que las curvas "A" y "B" marcan los límites que se han encontrado al funcionamiento del reactor de membrana y las "C" y "D" dan una idea de su potencial. Con flujos muy altos (apartado V.9) se consigue evitar la curva "A", pero estos flujos implican una gran cantidad de O_2 sin convertir en el reactor de membrana. Disminuyendo el flujo aumentaría la conversión de O_2 , pero bajaría la selectividad al crecer el tiempo de residencia (curvas "C" y "D"), lo que también favorece la oxidación total. El reactor ideal debería incorporar al potencial del reactor de membrana y la eficacia en la conversión de O_2 del reactor convencional.

Lo que se acaba de decir va a inspirar la mayor parte del capítulo siguiente. Se han desarrollado dos sistemas que, sobre todo, pueden rectificar el comportamiento marcado por la curva "B". Se trata de dos reactores de pared con características no uniformes, cuyo fin principal es conseguir en el reactor de membrana una conversión de O_2 del orden de la que se alcanza en el reactor convencional. En uno de ellos parte de la pared en la segunda mitad de los 14 cm de longitud, que corresponden al lecho de catalizador, se impermeabiliza por el método habitual (con esmalte), de modo que el reactor resultante sería un reactor mixto suma de dos reactores en serie: uno de membrana más otro convencional que se encarga de agotar el O_2 .

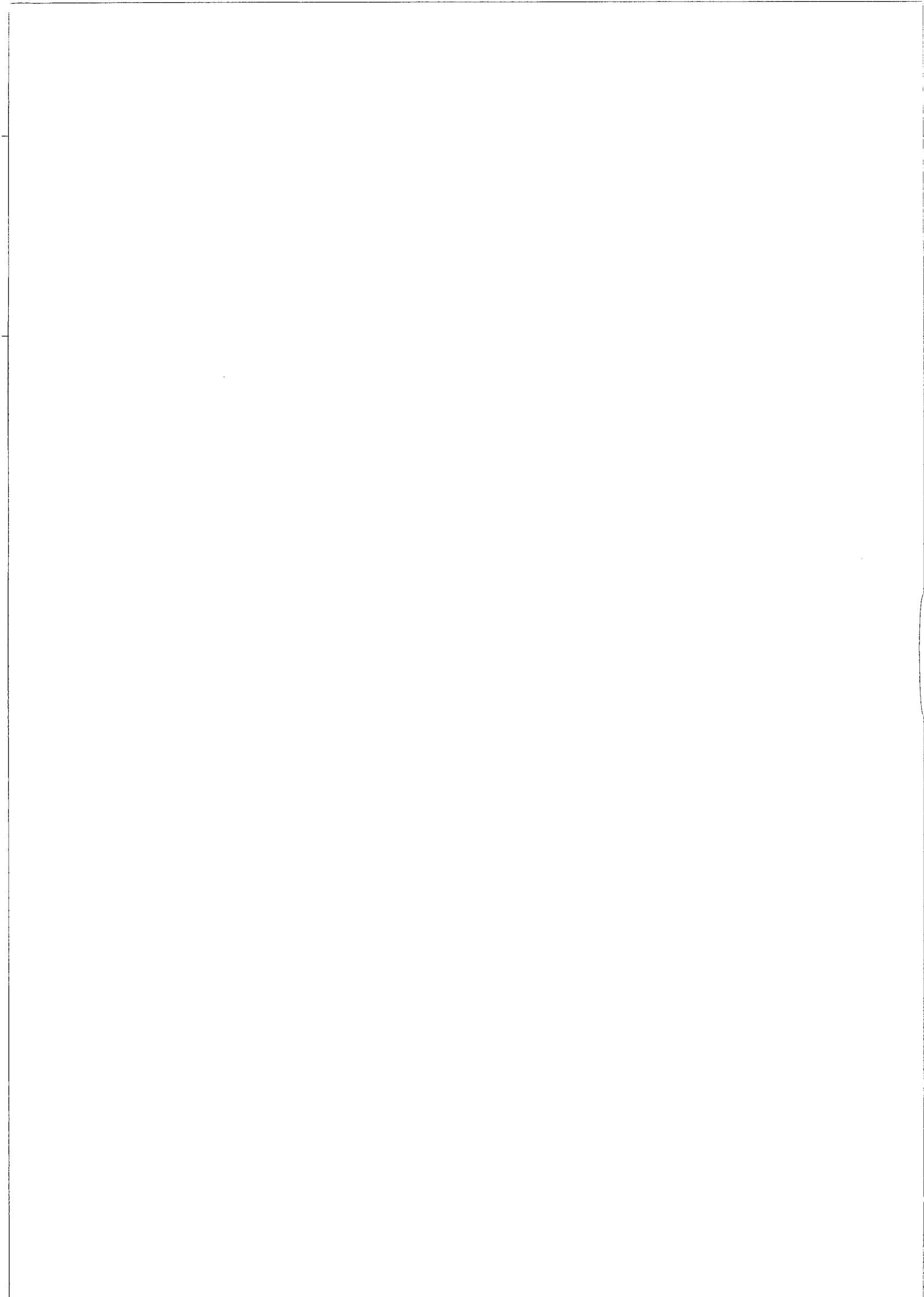
En el otro caso, mediante inmersión diferenciada en sol de sílice, se crea una pared con una permeabilidad variable a lo largo de los 14 cm que mide la zona de reacción. Esto implica un perfil de permeación, de modo que penetre más O_2 en la zona de entrada del lecho (donde más CH_4 hay), para que tenga tiempo de reaccionar por completo, y penetre menos O_2 al final, donde la concentración de hidrocarburos es alta y el O_2 ya no tendría suficiente tiempo de contacto para agotarse. Agotar el O_2 , además de que puede suponer una mejora en los resultados del reactor de membrana, es importante de cara a ahorrar la posterior separación del O_2 no convertido, en una hipotética implantación industrial del proceso.

CAPÍTULO VI.

REACTORES DE MEMBRANA

CON PERMEACIÓN NO UNIFORME.

VI.1. Introducción. *VI.1.1. Configuraciones de reactor utilizadas.* **VI.2. Reactores mixtos.** *VI.2.1. Reactores mixtos anulares. VI.2.2. Reactores mixtos cilíndricos.* **VI.3. Reactor mixto con alternancia de paredes permeables e impermeables (RMAC).** **VI.4. Reactores de membrana con pared no uniforme.** *VI.4.1. Reactores de membrana con pared moderadamente no uniforme. VI.4.2. Reactores de membrana con pared fuertemente no uniforme.* **VI.5. Comparación de los diferentes reactores utilizados.**



VI. REACTORES DE MEMBRANA CON PERMEACIÓN NO UNIFORME.

VI.1. Introducción.

Los resultados previos han descubierto que el reactor de membrana permite obtener una mejora considerable sobre los resultados del reactor convencional. No obstante, en la configuración empleada hasta ahora, persisten problemas que afectan de forma negativa a la conversión y a la selectividad alcanzadas con el reactor de membrana. En concreto, como ya se ha expuesto, la estructura de pérdidas de carga en el reactor da origen a una permeación preferencial en la zona de salida. Como consecuencia de esto, la conversión resultaba inferior a la esperada (ya que el O_2 permeado en la zona de salida no disponía del tiempo suficiente para reaccionar por completo) y lo mismo ocurría con la selectividad (ya que la reacción en esta zona, donde la concentración en hidrocarburos es máxima, sucedía con la presencia de concentraciones elevadas de O_2).

Además, se ha visto en los capítulos anteriores que el efecto beneficioso de la distribución de O_2 quedaba enmascarado por la actividad catalítica de la membrana, que podía ser contrarrestada en parte con una adecuada elección de las condiciones de reacción y de la disposición del lecho de catalizador. En este capítulo se pretenden mejorar los resultados obtenidos con el reactor de membrana, evitando concentraciones altas de O_2 en la salida del lecho catalítico.

VI.1.1. Configuraciones de reactor utilizadas.

El reactor ideal en nuestro caso sería aquél que incorporara ventajas del reactor convencional y del reactor de membrana. Es decir, que convirtiese todo el O_2 alimentado (lo que supondría la ventaja añadida del ahorro de la separación de un componente en el gas de salida) y que mantuviera una alta selectividad a hidrocarburos, cosa de la que es capaz el reactor de membrana cuando las condiciones de flujo y de temperatura son adecuadas.

En la figura VI.1 se representan los diferentes conceptos de reactor utilizados en todo el trabajo y la forma de los perfiles de concentración de O_2 que cabría esperar en cada uno de ellos. Ya se ha hablado del perfil de concentración de O_2 que puede existir en un reactor convencional (RCC) y en un reactor de membrana (RMCC), que son los dos tipos de reactores que se han estudiado hasta ahora (sin tener en cuenta las distintas configuraciones que se establecen con cada una de las diferentes secciones de lecho de catalizador utilizadas).

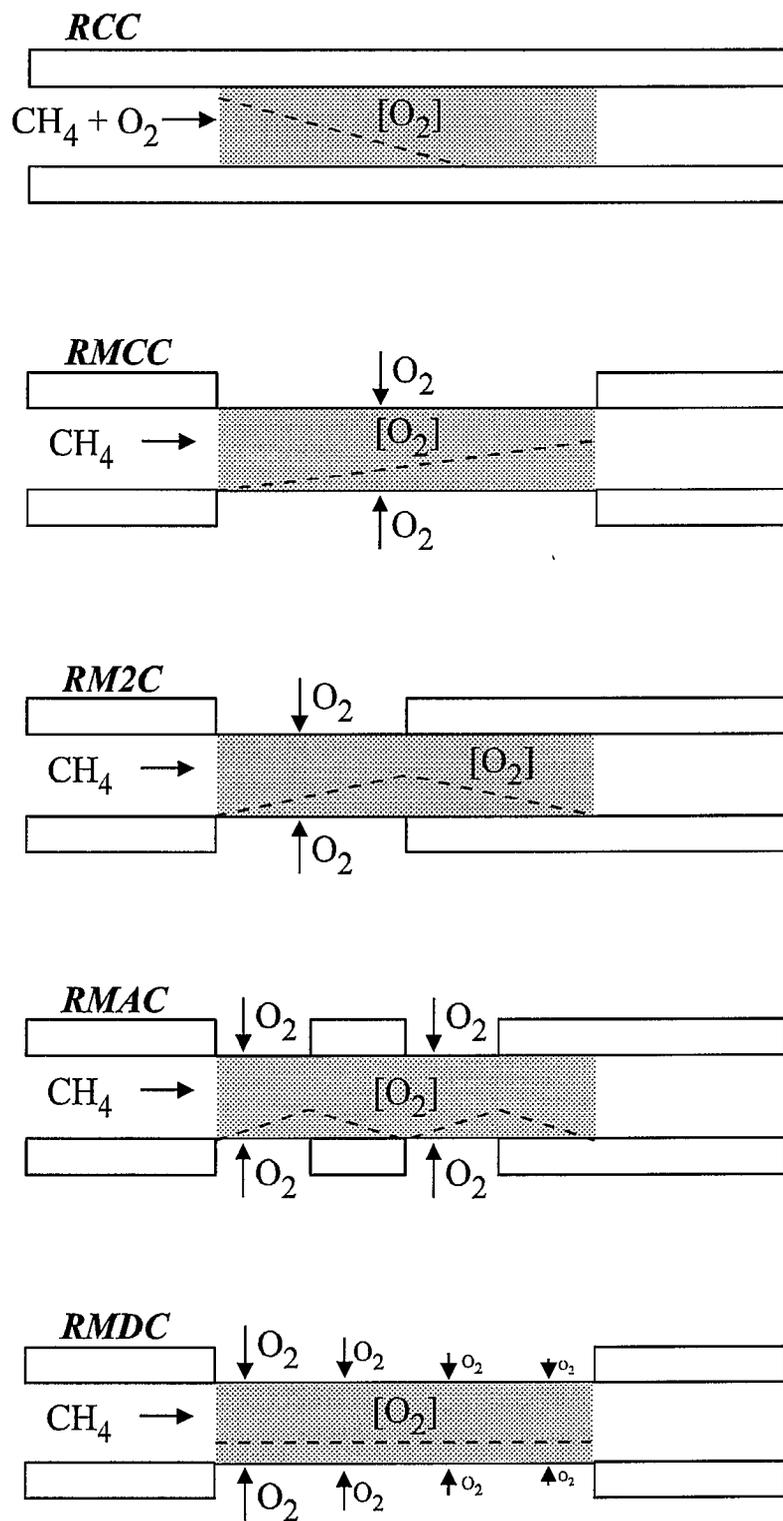


Figura VI.1. Diferentes conceptos de reactor utilizados en este trabajo y la forma de los perfiles de concentración que cabría esperar en cada uno de ellos.

El RM2C, que se representa en la figura VI.1, corresponde a un reactor mixto donde la mitad del total (14 cm) de su pared es permeable (7 cm) y la otra mitad no permeable (7 cm). También se describió en el capítulo II el reactor RM1C, con el 75 % de pared permeable (10.5 cm) y con el otro 25 % impermeable (3.5 cm). Además de estos dos reactores en este capítulo se discutirán resultados de otro reactor mixto, con 14 y 2 cm de pared permeable e impermeable, respectivamente. En estos reactores mixtos la pared impermeable está al final, con lo que se opera como si la corriente de salida de un reactor de membrana de 7, 10.5 ó 14 cm se alimentase a otro reactor convencional de 7, 3.5 ó 2 cm, respectivamente. Con estos reactores se pretende agotar el O_2 alimentado al reactor en la zona permeable y, por otro lado, disminuir la concentración de O_2 en la parte final del reactor (o en la segunda mitad, en el caso del RM2C). Como se verá, los mejores resultados los proporciona el reactor RM2C, en los demás reactores mixtos todavía se alimenta una cantidad de O_2 considerable cerca de la salida del reactor, sin tiempo de reaccionar.

El reactor RMAC tiene, como el RM2C, la mitad de la pared permeable y la otra mitad impermeable, pero distribuida a lo largo del reactor de forma distinta: alternando tramos permeables e impermeables de 3.5 cm cada uno. Este reactor RMAC equivaldría a dos reactores RM2C, de 7 cm de longitud cada uno, en serie. Con este reactor se pretende conseguir que el máximo de concentración de O_2 que se puede suponer que existe en el centro del reactor RM2C se divida en otros dos máximos menores, con el fin de limitar la máxima concentración de O_2 en el reactor RMAC.

El que en un reactor de acoplamiento oxidativo de metano haya puntos con alta concentración de O_2 redundaría en un funcionamiento incorrecto. Es el caso del reactor convencional (RCC) en el que existe una elevada concentración de O_2 a la entrada del reactor. Esto, sobre todo cuando los flujos y las temperaturas son altos, hace que se favorezca la oxidación total sobre las reacciones de acoplamiento. En el RMCC el punto de más alta concentración de O_2 es a la salida del reactor, por esto disminuye la selectividad a hidrocarburos, por la combustión de los productos formados en la primera parte del reactor, como ya se ha indicado.

El último reactor que se ha estudiado en este capítulo tiene toda su pared permeable, pero con una permeación no uniforme, variable en el sentido de disminuir a lo largo del lecho de catalizador, de modo que entre más O_2 en la parte donde se alimenta el CH_4 y menos en la parte final donde la concentración en productos de acoplamiento es más alta. Éste es el reactor de pared permeable no uniforme, denominado RMDC en el capítulo II. Con este reactor se consiguen altas conversiones de O_2 , puesto que se hace

permear hacia la primera parte del reactor más O_2 , que por tanto tiene más tiempo de contacto con el CH_4 en el catalizador.

El catalizador utilizado en todos los experimentos que aquí se van a discutir fue el Li/MgO , al igual que en el capítulo anterior.

VI.2. Reactores mixtos.

El efecto de la pérdida de carga del lecho de catalizador, que da origen a una permeación diferencial del O_2 , se acentúa con valores de CH_4/O_2 altos que suponen una menor presión en el lado de la carcasa y una mayor pérdida de carga en el lado del tubo. En consecuencia, la permeación de O_2 a través de la pared puede estar favorecida hacia el final de la zona de reacción. A este O_2 hay que añadir el no reaccionado en la primera parte del lecho. Con los reactores mixtos se buscó aumentar la eficacia del reactor de membrana a base de aumentar la conversión de O_2 y, en consecuencia, la de CH_4 , además de disminuir la pérdida de carga absoluta en el lado del tubo a lo largo de la zona permeable. En la tabla VI.1 se enumeran todos los reactores y las condiciones experimentales utilizadas en el presente apartado.

VI.2.1. Reactores mixtos amulares.

En las figuras VI.2 a VI.4 se comparan resultados obtenidos con un reactor normal de membrana (RMCA) y con un reactor mixto (RM1A) compuesto de 14 cm de pared permeable y de otros 2 cm de pared impermeable, a la temperatura de 750 °C y con 201 y 230 cm^3/min de flujo total, respectivamente. Como puede verse, incluso con sólo 2 cm más de lecho de catalizador situados al final del reactor de membrana se aumenta la eficacia del reactor, logrando un aumento de la conversión de O_2 (figura VI.3), al menos para valores de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ mayores de 19. El aumento en la conversión de O_2 se traduce en un aumento en la conversión de CH_4 (figura VI.2), lo cual, como la selectividad a C_{2+} (figura VI.5) permanece casi constante, significa un aumento del rendimiento a hidrocarburos.

Con este reactor de "14+2" se ha conseguido hacer reaccionar a una parte del O_2 que llega a la parte final del lecho de catalizador sin haber tenido tiempo para reaccionar con el CH_4 . Sin embargo, no hay una clara mejoría en la curva de selectividad-conversión, ya que el perfil de O_2 en el reactor no ha mejorado lo suficiente como para favorecer las reacciones de formación de productos de acoplamiento frente a las de combustión.

Tabla VI.1. Diferentes reactores mixtos y condiciones utilizadas en sus experimentos.

Reactor	P.P./P.I. (i)	T _N (°C)	Flujo (cm ³ /min)	W (g) (ii)	Figuras	Curva
RMCA	14/0	750	201	3.54	VI.2-5	14
RM1A (iii)	14/2	750	230	4.06	VI.2-5	14+2
RMCA	14/0	750	200	2.52	VI.6-9	RMCA200
RMCA	14/0	750	350	2.52	VI.6-9	RMCA350
RMCA	14/0	750	500	2.52	VI.6-9	RMCA500
RM1A	10.5/3.5	750	200	2.52	VI.6-9	RM1A200
RM1A	10.5/3.5	750	350	2.52	VI.6-9	RM1A350
RM2A	7/7	750	200	2.52	VI.6-9	RM2A200
RM2A	7/7	750	350	2.52	VI.6-9	RM2C350
RMCC	14/0	660	350	4.84	VI.10-13	RMCC660
RMCC	14/0	690	350	4.84	VI.10-13	RMCC690
RM1C	10.5/3.5	660	350	5.06	VI.10-13	RM1C660
RM1C	10.5/3.5	690	350	5.06	VI.10-13	RM1C690
RM2C	7/7	690	350	3.99	VI.10-13	RM2C690
RM2C	7/7	690	350	4.72	VI.14-17	RM2C-1
RM2C	7/7	690/720 (iv)	350	4.72	VI.14-17	RM2C-2
RM2C	7/7	660/690 (iv)	350	4.72	VI.14-17	RM2C-3
RM2C	7/7	690	500	4.72	VI.14-17	RM2C-4

(i) P.P./P.I., Pared Permeable/Pared Impermeable, en cm. La longitud total del lecho de catalizador viene dada por la suma de estas dos longitudes.

(ii) Las diferencias en los pesos de catalizador utilizados, cuando el volumen de reactor es el mismo, son debidas a que se han usado diferentes lotes de catalizador, con densidades y características de empaquetamiento algo distintas.

(iii) Este reactor RM1A no tiene unas longitudes de lecho y de paredes permeable e impermeable tal como fueron definidas en el capítulo II, pero en esencia corresponde a esta configuración.

(iv) Se trata de perfiles no simétricos de temperatura, tal como se vio en el capítulo V. Por ejemplo, "690/720" quiere decir que las temperaturas de los puntos de consigna a la entrada y a la salida del lecho de catalizador eran de 690 °C y 720°C, respectivamente.

El siguiente paso fue aumentar la longitud de la zona de reacción con pared impermeable con el objeto de continuar en las mejoras iniciadas con el reactor RM1A. Para esto se impermeabilizó en un caso un cuarto de los 14 cm pared porosa de una membrana preparada por las técnicas habituales (reactores RM1A y RM1C), y en otro

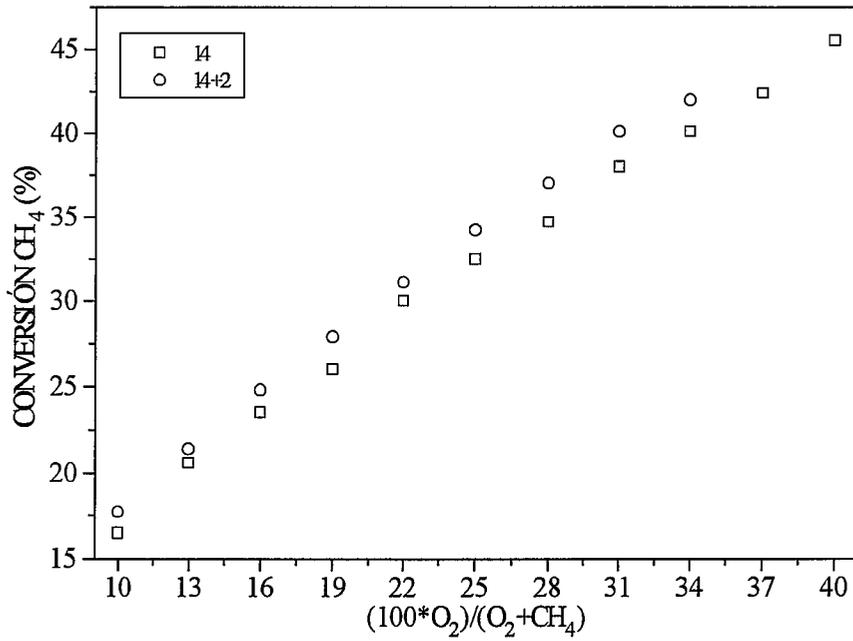


Figura VI.2. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. RMCA vs. RM1A (14+2) (tabla VI.1), $T_N = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

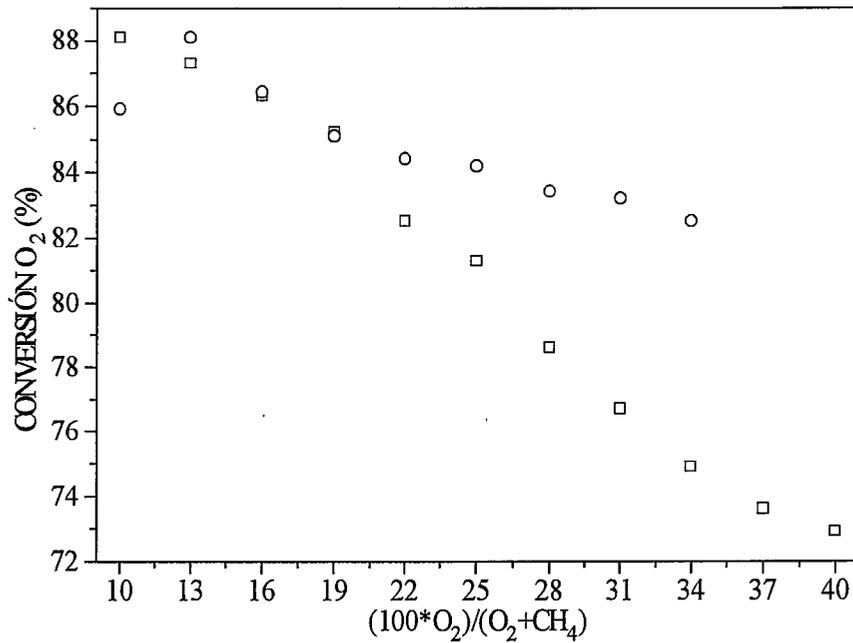


Figura VI.3. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.2.

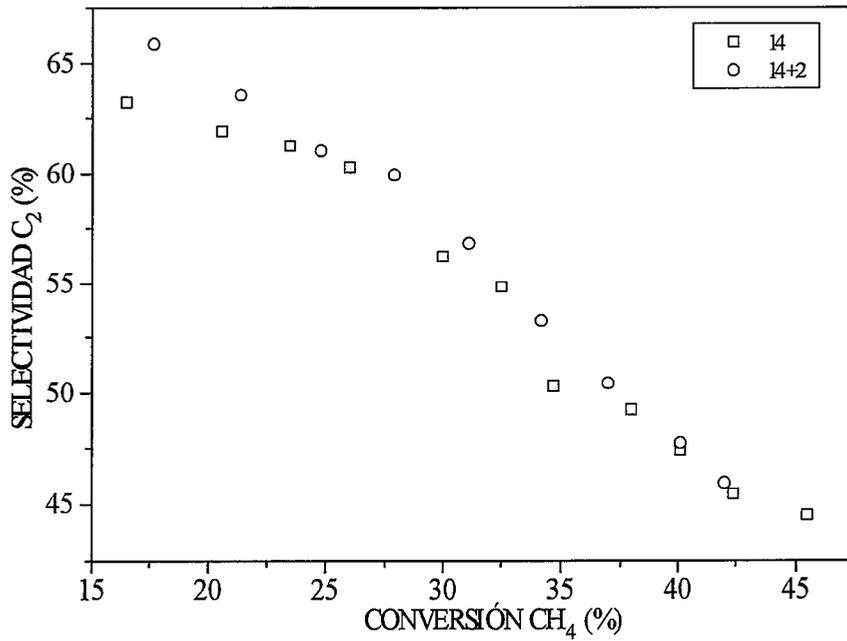


Figura VI.4. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. RMCA vs. RM1A (14+2) (tabla VI.1), T_N= 750 °C.

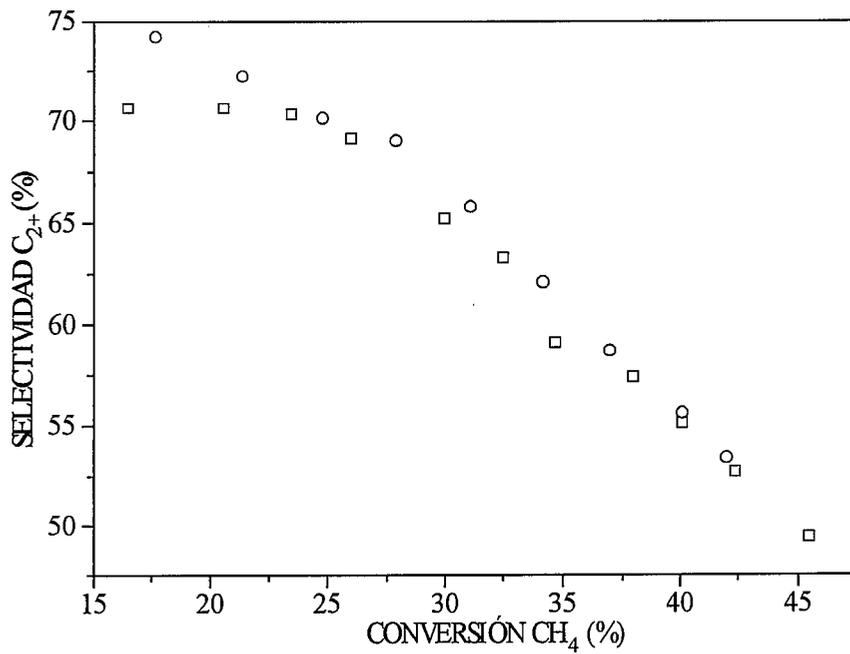


Figura VI.5. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.4.

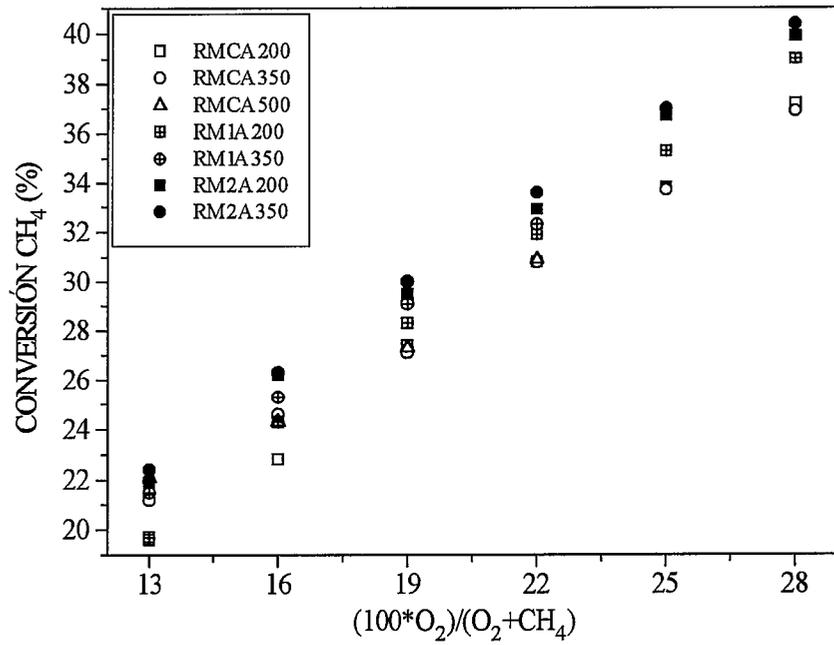


Figura VI.6. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Comparación entre RMCA, RM1A y RM2A (tabla VI.1). T_N= 750 °C.

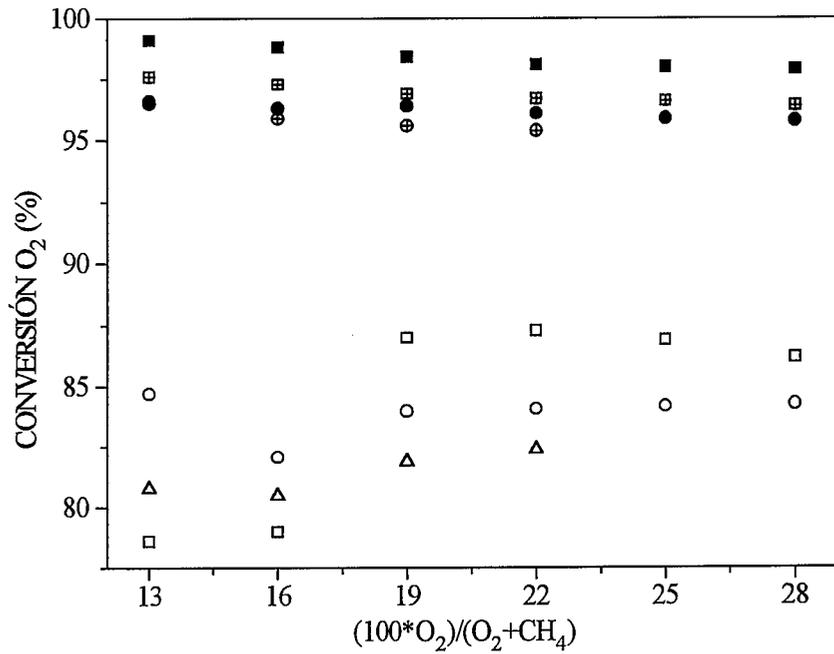


Figura VI.7. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.6.

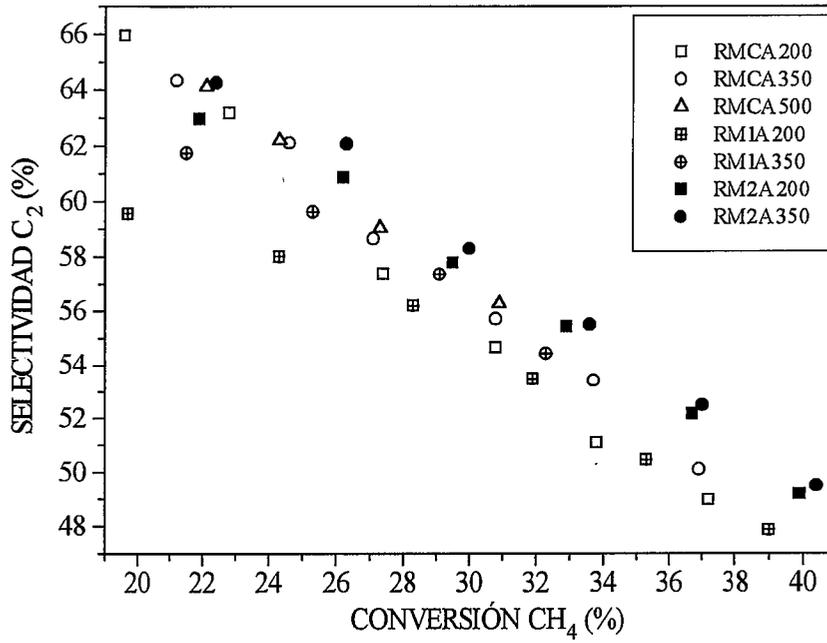


Figura VI.8. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Comparación entre RMCA, RM1A y RM2A (tabla VI.1), T_N= 750 °C.

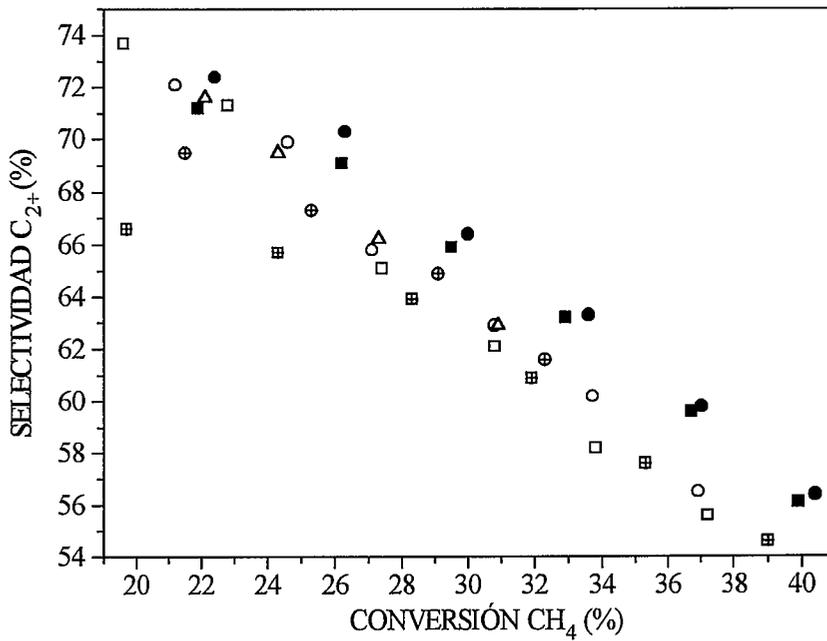


Figura VI.9. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.8.

caso la mitad de dicha pared porosa, lo que dio lugar a los RM2A y RM2C, respectivamente.

En las figuras VI.6 a VI.9 se muestran los resultados obtenidos con los reactores anulares RMCA, RM1A y RM2A. Para cada uno de los tres reactores el aumento del flujo supone unos leves descensos en la conversiones de O_2 y aumentos en las de CH_4 (figuras VI.7 y VI.6), lo que, como se ha señalado en capítulos anteriores, puede ser debido a la mejora que el aumento del flujo produce en la selectividad.

Si se comparan las configuraciones entre sí, puede constatarse como las conversiones de CH_4 y de O_2 son mayores en el RM2A que en el RM1A, y en éste mayores que en el RMCA. En cuanto a las selectividades a C_{2+} , el RM1A no mejora las del RMCA, aunque sí que aumenta el rendimiento a hidrocarburos, para un valor dado de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$, tal como sucedía al comparar los resultados de las figuras VI.2 a VI.5. Las razones que se pueden aducir para explicar este comportamiento son las mismas.

La mejora apreciable en la selectividad a C_{2+} se observa al comparar los resultados del RM2A con los de los otros dos reactores. Es decir, con el reactor RM2A no sólo se produce un aumento del rendimiento a C_{2+} para un mismo valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$, sino que también aumenta la selectividad para un mismo valor de la conversión de CH_4 y, por tanto, el rendimiento, con respecto a las otras dos configuraciones.

Una explicación parcial a esta mejora podría ser la reducción del efecto catalítico indeseado por parte de las membranas, ya que al impermeabilizar la mitad de la pared permeable se está reduciendo a la mitad la masa de membrana que participa de forma significativa en la reacción. Sin embargo, es probable que la razón principal esté en los diferentes perfiles axiales de concentración de O_2 y/o de temperatura que ahora, con un 50 % de pared permeable, se ponen de manifiesto con claridad.

VI.2.2. Reactores mixtos cilíndricos.

Ya ha visto que en los reactores normales de membrana se mejoraba el funcionamiento al utilizar una sección de catalizador cilíndrico, también aumentaba la actividad global observada en el reactor, por lo que era necesario bajar la temperatura nominal. La mayor parte de los reactores utilizados en este trabajo son cilíndricos. El inconveniente de estos reactores cilíndricos es que, al no disponer de una vaina de

termopar axial en toda su longitud, no se puede conocer el perfil de temperatura que se establece en su interior.

En las figuras VI.10 a VI.13 se comparan los tres reactores del apartado anterior, pero utilizando un lecho de catalizador cilíndrico. Las conversiones de CH_4 y de O_2 aumentan al pasar de 660 a 690 °C, pero sobre todo aumentan claramente al pasar del reactor RMCC al RM1C, y de éste al RM2C. Obsérvese que en la figura VI.10 se produce un aumento en la conversión de CH_4 de más de 15 puntos porcentuales cuando se pasa del reactor RMCC al RM2C, para un valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{CH}_4)$ de 28.

En cuanto a las selectividades a C_{2+} , como en los dos casos anteriores, el reactor RM1C no mejora significativamente la selectividad del RMCC para un mismo valor de conversión de CH_4 , aunque aumenta el rendimiento para un mismo valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{CH}_4)$. Sin embargo, de nuevo el RM2C mejora, con claridad, la selectividad de los otros dos reactores, para un valor dado de conversión de CH_4 .

Comparando los mejores valores de la figura VI.13 con los de la figura VI.9, se observa que la configuración cilíndrica también es en este caso superior a la anular. Por otra parte, al comparar estas dos figuras entre sí, y al hacer lo mismo con las correspondientes a las conversiones de CH_4 (figuras VI.6 y VI.10), puede verse como a la temperatura de 750 °C no hay mucha posible ganancia en las conversiones de CH_4 , que ya son elevadas en el reactor simple de membrana (RMCC), mientras que sí hay mucho que ganar en lo tocante a las selectividades a hidrocarburos. A temperatura alta con un reactor que mantenga altas concentraciones de O_2 en la parte final del reactor será difícil obtener buena selectividad, puesto que dicho O_2 reaccionará con rapidez con los productos de acoplamiento.

En definitiva, a temperatura alta (750 °C) los reactores anulares mixtos logran un perfil de concentración de O_2 que hace que la selectividad a C_{2+} mejore, y es más importante esta mejora que el aumento en la conversión de CH_4 . A la temperatura de 690 °C en los reactores mixtos cilíndricos es mucho más importante el aumento que se produce en la conversión de CH_4 , puesto que el valor de la selectividad en todos los reactores está cercano al límite que puede obtenerse en las condiciones ensayadas. En términos absolutos de selectividad-conversión, el RM2C a 690 °C supera al resto de reactores vistos en este apartado.

En vista de los buenos resultados obtenidos con el RM2C, se llevaron a cabo cuatro nuevos experimentos buscando mejoras adicionales. En el experimento base de

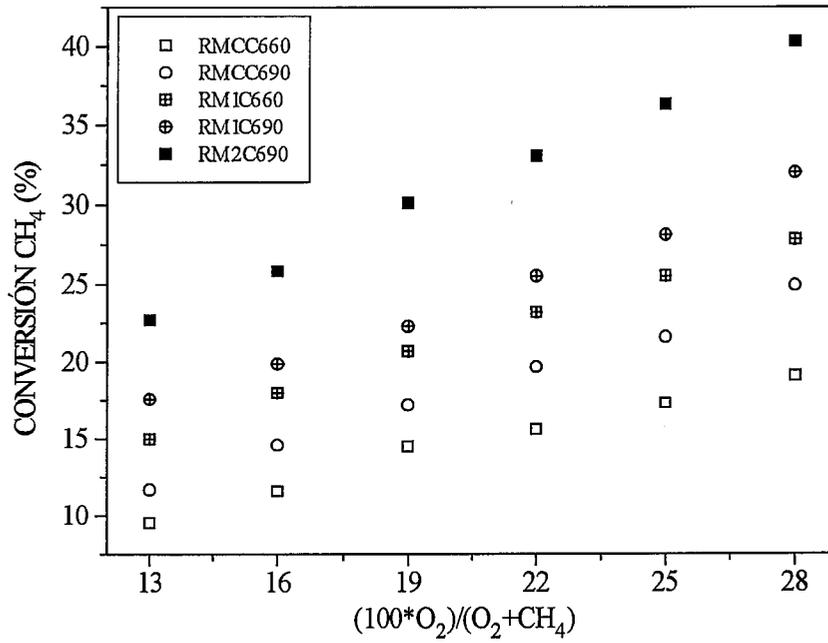


Figura VI.10. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Comparación entre RMCC, RM1C y RM2C (tabla VI.1). F= 350 cm³/min.

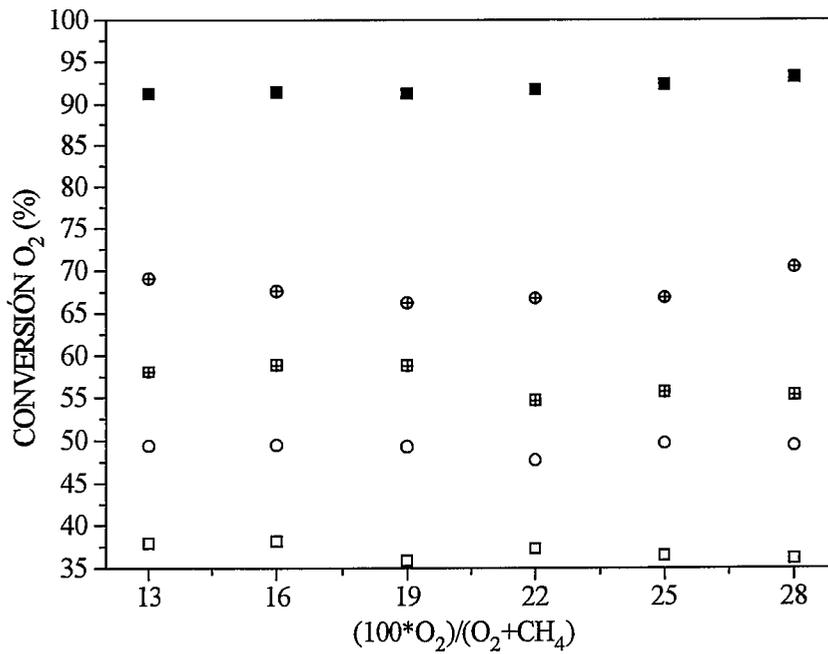


Figura VI.11. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.10.

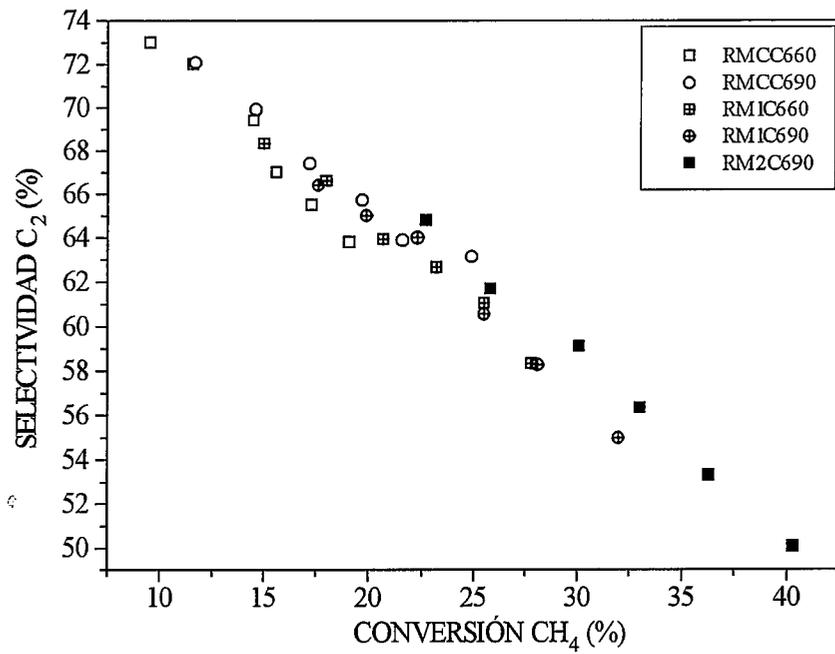


Figura VI.12. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Comparación entre RMCC, RM1C y RM2C (tabla VI.1), F= 350 cm³/min.

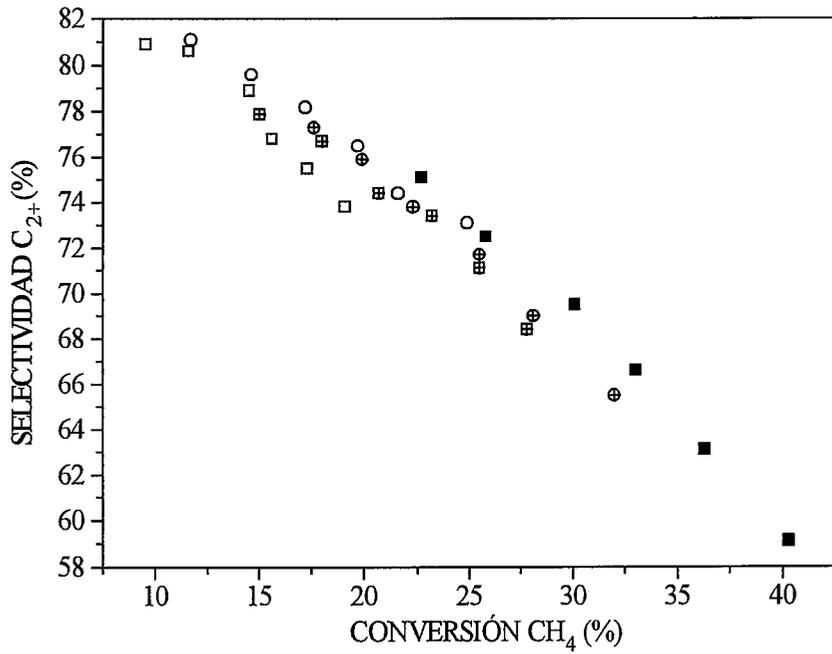


Figura VI.13. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.12.

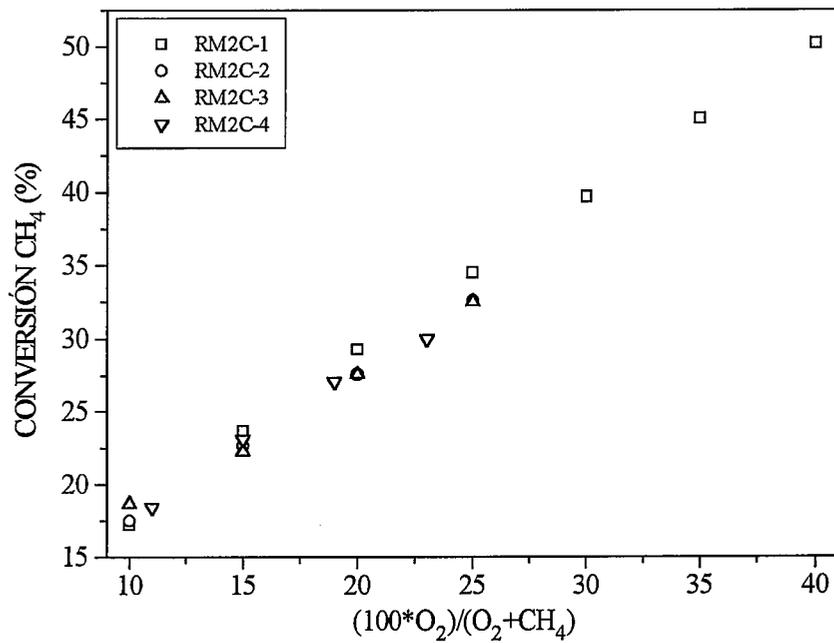


Figura VI.14. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Optimización del RM2C (tabla VI.1).

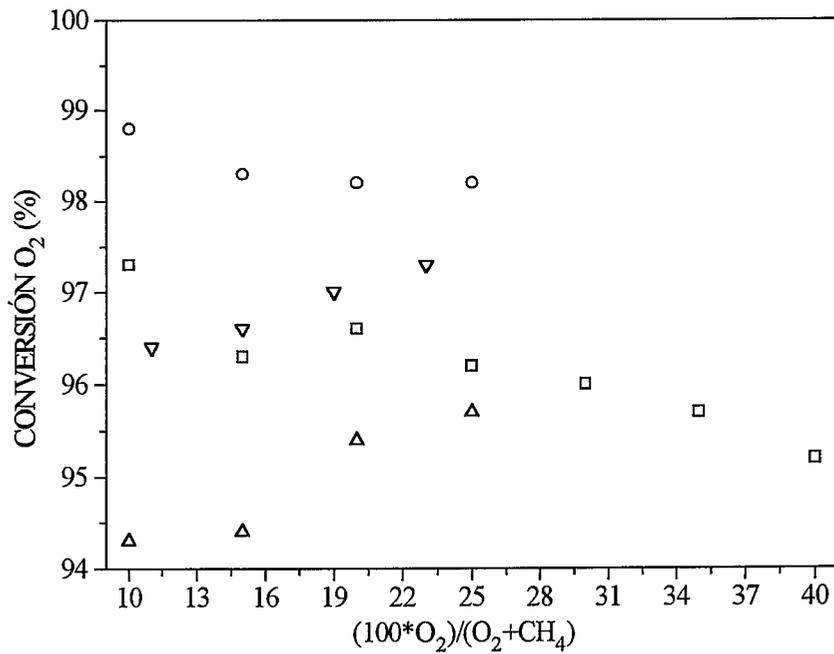


Figura VI.15. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.14.

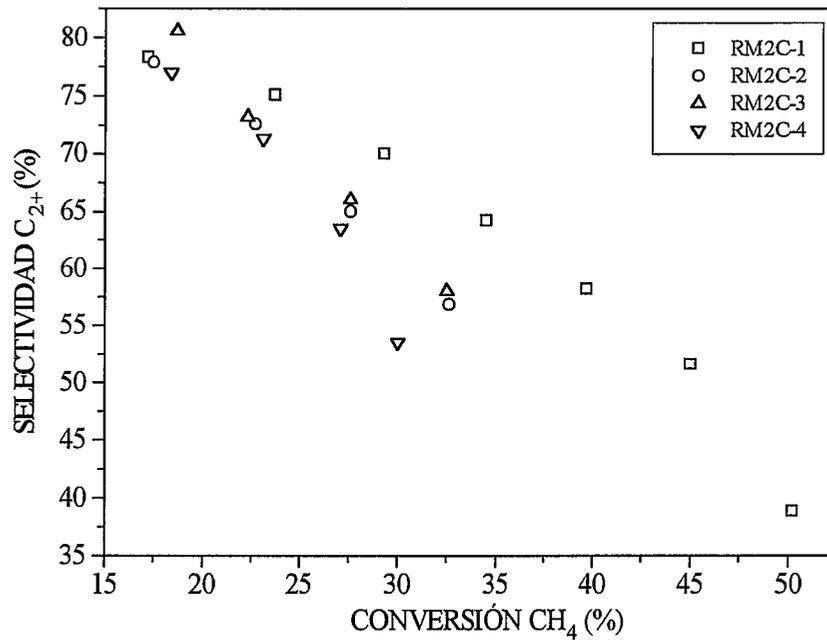


Figura VI.16. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Optimización del RM2C (tabla VI.1).

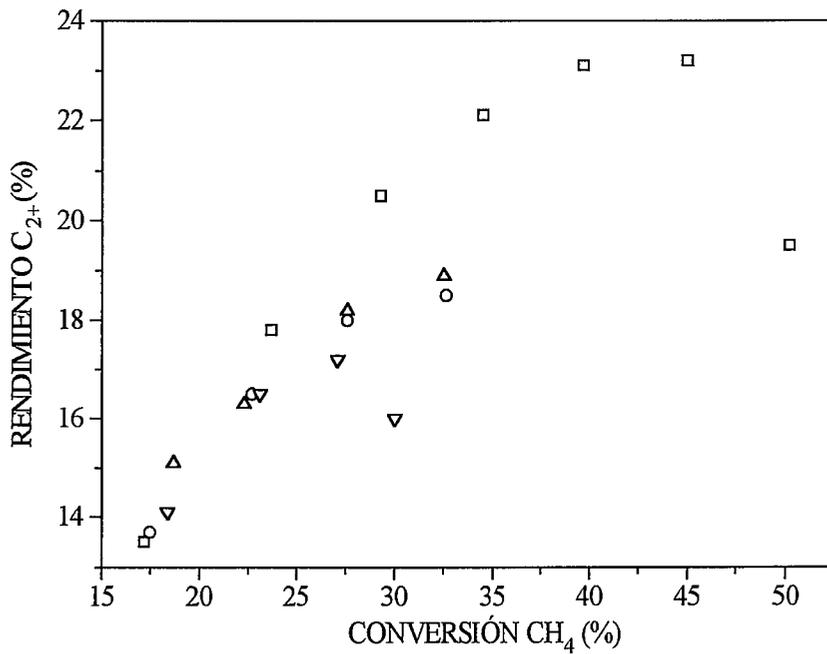


Figura VI.17. Rendimiento a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.16.

comparación, a 690 °C y con de 350 cm³/min, se llevó el valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ hasta 40, lo que permitió obtener valores de conversión de CH₄ de casi el 50 % (figura VI.14, curva "RM2C-1"). Como puede verse en la figura VI.16, la correspondiente curva de selectividad-conversión tiene una pendiente prácticamente constante hasta conversiones de CH₄ del 45 %, pero disminuye con brusquedad en el siguiente punto. Es decir, incluso en el reactor RM2C, que ha proporcionado excelentes resultados, existe un límite de funcionamiento, como lo tenían el reactor normal de membrana y el reactor convencional. Este límite de funcionamiento es probable que se deba a la aparición de un punto caliente en el que se favorecerían las reacciones de oxidación total. La caída brusca en la selectividad se traduce en que el rendimiento a C₂₊ pasa por un máximo, en torno al 23 % para una conversión de CH₄ del 40-45 %, como puede verse en la figura VI.17.

Las curvas denominadas "RM2C-4" de las figuras VI.14 a VI.17 corresponden a un experimento realizado con mayor flujo total (500 cm³/min) y a la misma temperatura (690 °C) que el experimento que se acaba de comentar. La conversión de O₂ correspondiente a este experimento es casi igual a la del experimento anterior (con flujo de 350 cm³/min). Las curvas de selectividad-conversión para ambos flujos parten de los mismos valores para después separarse ampliamente a conversiones de CH₄ mayores. Con este flujo de 500 cm³/min la caída en la curva de selectividad-conversión, que con flujo 350 cm³/min se producía a conversiones de CH₄ de más del 45 %, se produce antes, a partir del 23 % de conversión de CH₄. Si se calcula el flujo de CH₄ que ha reaccionado (cm³/min en condiciones STP) cuando el flujo es de 350 cm³/min y la conversión de CH₄ del 45 % dicho valor es de 102 cm³/min de CH₄, mientras que cuando el flujo es de 500 cm³/min y la conversión del 23 % son 98 cm³/min de CH₄ los que han reaccionado. Cabe señalar que el descenso brusco en las curvas de selectividad-conversión se produce a valores de conversión de CH₄ que corresponden, como se acaba de ver, al mismo caudal de CH₄ convertido ($F_{CH_4} \cdot X_{CH_4}$). Esto parece corroborar las consideraciones anteriores a cerca del límite de funcionamiento de los reactores por la aparición de puntos calientes en el reactor. Es decir, parece ser que en el caso de flujo 500 cm³/min con menor conversión de CH₄ se supera este límite, que estaría, en este caso, marcado por una conversión de 95-100 cm³/min de CH₄.

Por último, dentro de las estrategias ensayadas para mejorar el rendimiento del reactor, se realizaron unos experimentos con perfiles no simétricos de temperatura. La primera vez que se utilizaron estos perfiles, descrita en el capítulo anterior, fue con la idea de enfriar la salida del reactor y de este modo mejorar, como así sucedió, la selectividad a hidrocarburos; el inconveniente era que descendía la efectividad del reactor normal de membrana, al menos en lo referente a la conversión de O₂. En este caso se

pretendía obtener una mejora fundándose en que en la segunda zona del reactor mixto se puede trabajar a temperaturas algo mayores, ya que su pared apenas tiene participación en la reacción total. En ninguno de los dos casos ensayados (curvas "RM2C-2" y "RM2C-3" de las figuras VI.14 a VI.17) se establece una clara mejora, en cuanto a selectividad-conversión (figura VI.16), con respecto al perfil simétrico de 690 °C. Es probable que en ninguno de los dos casos el reactor opere a una temperatura adecuada, con el perfil de "660/690" se quedaría por debajo de la temperatura óptima, y con el de "690/720" por encima. Sólo a conversiones menores del 20 % utilizar un perfil del tipo "660/690" da mejores resultados, esto podría ser debido a la disminución de la actividad catalítica en la parte de pared permeable, al bajar 30 °C la temperatura del primer punto de consigna.

VI.3. Reactor mixto con alternancia de paredes permeables e impermeables (RMAC).

Tratando de profundizar en el estudio del reactor mixto RM2C (reactor de membrana acoplado a un reactor convencional), se construyó un nuevo reactor (RMAC) con dos cuartos de pared permeables alternados y otros dos cuartos impermeables, cuyo esquema se ha mostrado en la figura VI.1. Este reactor sería equivalente a dos reactores RM2C en serie, cada uno con 7 cm de longitud. Como se ha indicado en la introducción a este capítulo, con este reactor se pretende conseguir que el máximo de concentración de O₂, cuya existencia se presume hacia el centro del reactor RM2C, se divida en otros dos máximos menores, disminuyendo así el máximo valor de concentración de O₂ en el reactor RMAC (figura VI.1).

Tabla VI.2. RMAC vs. RM2C. Condiciones de operación en sus correspondientes experimentos.

Reactor	T _N (°C)	Flujo (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras VI.18-21
RMAC	660	350	4.81	RMAC-1
RMAC	690	350	4.81	RMAC-2
RMAC	660/690 (i)	350	4.81	RMAC-3
RM2C	690	350	4.72	RM2C

(i) Las mismas aclaraciones que se hicieron en la nota iv de la tabla VI.1.

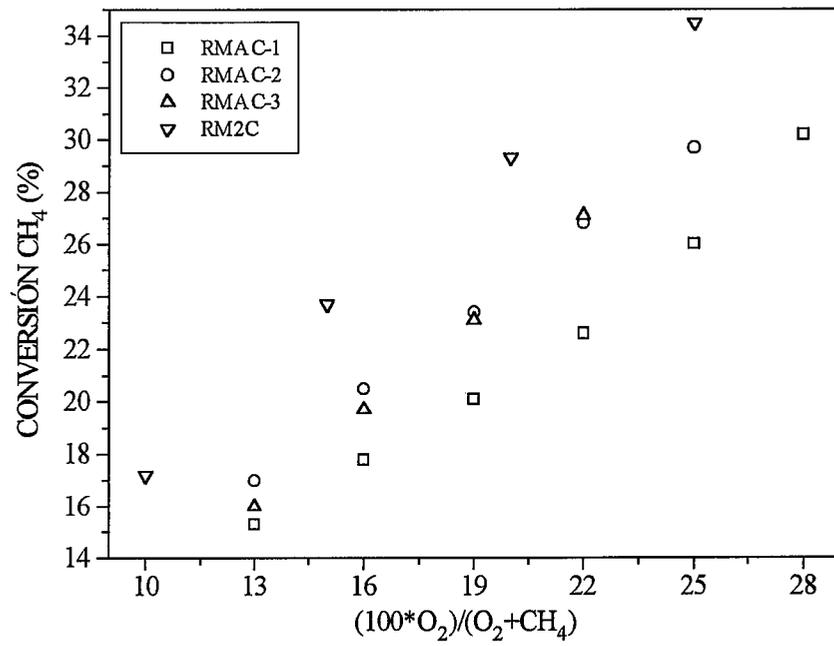


Figura VI.18. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. RMAC vs. RM2C (tabla VI.2). F= 350 cm³/min.

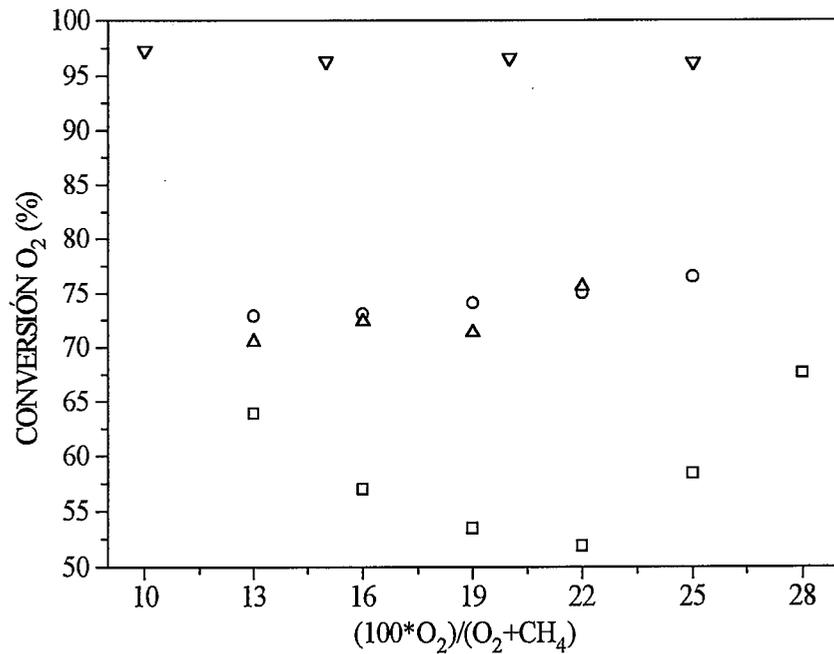


Figura VI.19. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.18.

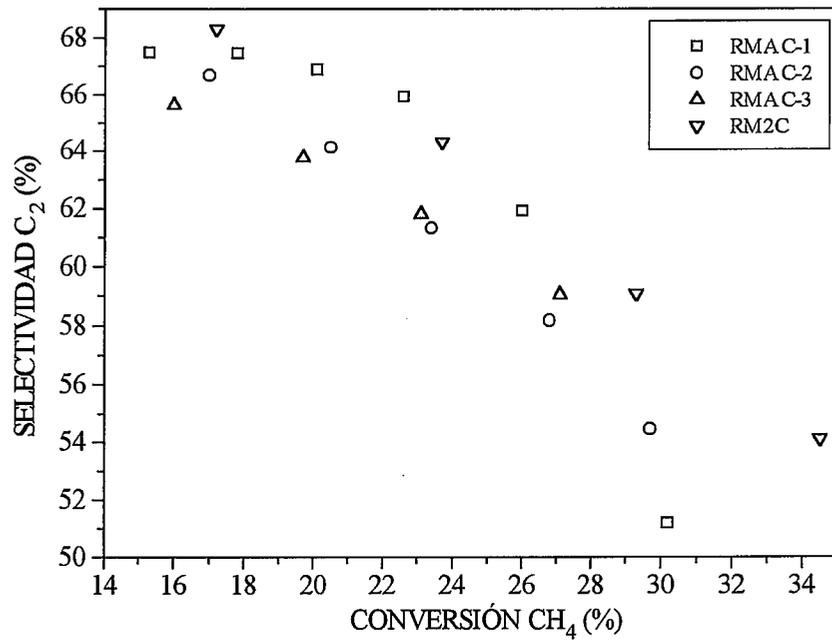


Figura VI.20. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. RMAC (tabla VI.2), F= 350 cm³/min.

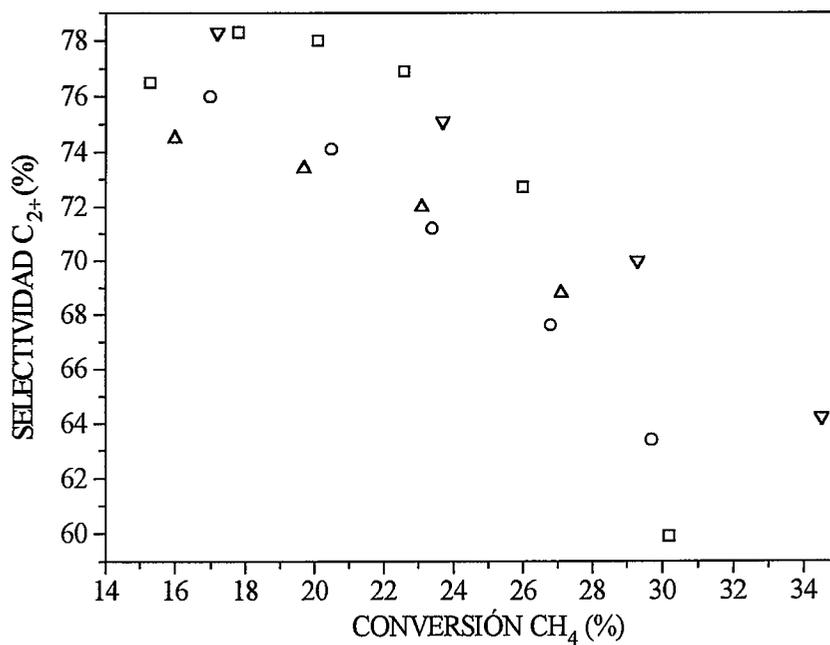


Figura VI.21. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.20.

En la tabla VI.2 y en las figuras VI.18 a VI.21 se presentan los cuatro experimentos que se van a comentar a continuación, tres corresponden al reactor RMAC y el cuarto al reactor RM2C que se introduce en este apartado como base de comparación. En primer lugar, es preciso fijarse en las conversiones de O_2 alcanzadas en el reactor RMAC (figura VI.19), son muy inferiores a las propias del RMC2 y del orden de las conseguidas por un RM1C (recordar la figura VI.11). Esto determinará su comportamiento a conversiones de CH_4 de más del 25 %. Estas conversiones son menores porque en el reactor RMAC se alimenta la mitad del O_2 en el tercer cuarto de su longitud. Con tales diferencias en las conversiones de O_2 , resulta lógico que las conversiones de CH_4 (figura VI.18) sean también inferiores a las obtenidas en el reactor RM2C.

Analizando los valores de selectividad-conversión (figuras VI.20 y VI.21), se puede ver que el mejor funcionamiento del reactor RMAC se produce a la temperatura de 660 °C. Tanto 690 °C como el perfil asimétrico de temperatura "660/690" suponen que el reactor opere a una temperatura por encima de la óptima.

Si ahora se comparan las curvas de selectividad-conversión, "RMAC-1" y "RM2C" de la figura VI.21, la del reactor RMAC está un poco por encima de la del RM2C a conversiones de CH_4 entre el 17 y el 25 %, lo que confirma que con el reactor RMAC se logra un mejor perfil de concentración de O_2 en el reactor. Por debajo del 17 % no hay puntos para el reactor RM2C y cabe pensar que la baja selectividad del reactor RMAC a conversiones bajas se debe a la actividad predominante de la membrana. Por encima del 25 % predomina la incidencia, hacia el final del reactor, del O_2 no convertido sobre los productos de acoplamiento.

VI.4. Reactores de membrana con pared no uniforme.

Este capítulo VI lleva por título "Resultados obtenidos con reactores con permeación no uniforme". La permeación no uniforme en los reactores mixtos se ha realizado en escalón, tomando alguno de los escalones el valor cero al impermeabilizar una parte de la pared del reactor. En este apartado la permeabilidad va a ser decreciente conforme se avance en el lecho de catalizador en cuatro escalones, pero sin que ninguno de ellos tome el valor cero. La distinta reducción en el flujo de permeación de cada uno los cuatro diferentes tramos, en que se han dividido los 14 cm de la zona de reacción, se hizo por inmersión diferenciada de cada uno de ellos en sol de sílice, tal como se describió en el apartado II.4.1.

En la tabla VI.3 se pueden ver los distintos flujos de permeación y el porcentaje sobre éstos en cada uno de los cuarteles de las membranas utilizadas en este apartado. Como puede verse las membranas M1 y M4 tienen una pared uniforme como todas las membranas utilizadas hasta el momento, la membrana M2 tiene una pared no uniforme, de menor variación que la membrana M3. Cada una de las secciones de la membrana M3, después de ser utilizada, se caracterizó por adsorción de N_2 y por porosimetría de mercurio, los resultados de estos análisis ya se han mostrado en la tabla II.4 y en la figura II.8.

Tabla VI.3. Flujos de permeación de O_2 para las membranas que conforman los reactores utilizados en este apartado.

Membrana	Flujo (i) $cm^3(STP)/min$	% sobre el flujo total			
		1 ^{er} 25 %	2 ^o 25 %	3 ^{er} 25 %	4 ^o 25 %
M1	380	25	25	25	25
M2	200	36	33	16	15
M3	1200	54	27	9.5	9.5
M4	160	25	25	25	25

(i) Medidos con 1 bar de sobrepresión.

VI.4.1. Reactores de membrana con pared moderadamente no uniforme (M2).

Se va a analizar el funcionamiento de la membrana M2, que se va a comparar con el de la membrana M1 cuya permeación es uniforme. En la tabla VI.4 se indican las condiciones de operación de los experimentos que se van a discutir. En las figuras VI.22 y VI.23 puede verse la influencia de la distribución del flujo de permeación sobre el comportamiento del reactor. El reactor conformado con la membrana con pared moderadamente no uniforme (M2) alcanza, en todo el rango de alimentaciones, mayores conversiones de CH_4 y de O_2 que el reactor compuesto por la membrana M1 (figura VI.22), lo que se debe al mayor tiempo de residencia del O_2 en el reactor con la membrana M2. La membrana con permeación no uniforme mejora el perfil de concentración de O_2 en el reactor, no sólo por introducir menos O_2 en la parte final del reactor, sino también por aumentar su conversión. Esta mejora en el perfil de O_2 se traduce, en general, en un aumento de la selectividad a C_{2+} para una conversión de CH_4 dada a favor del reactor con permeación no uniforme.

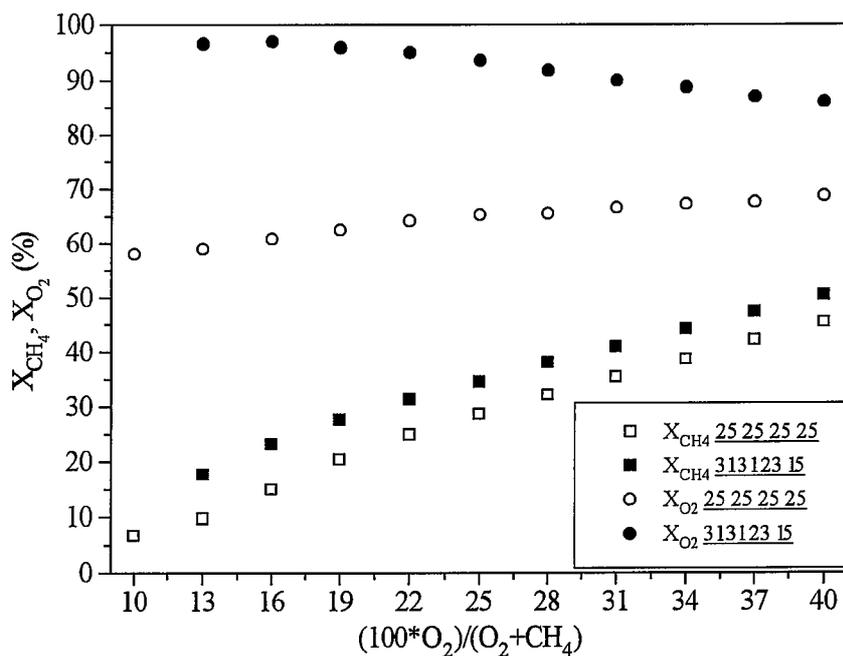


Figura VI.22. Conversiones de CH₄ y de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. RMCA vs. RMDA (membrana moderadamente no uniforme, tabla VI.4). F= 172 cm³/min, T_N= 750 °C.

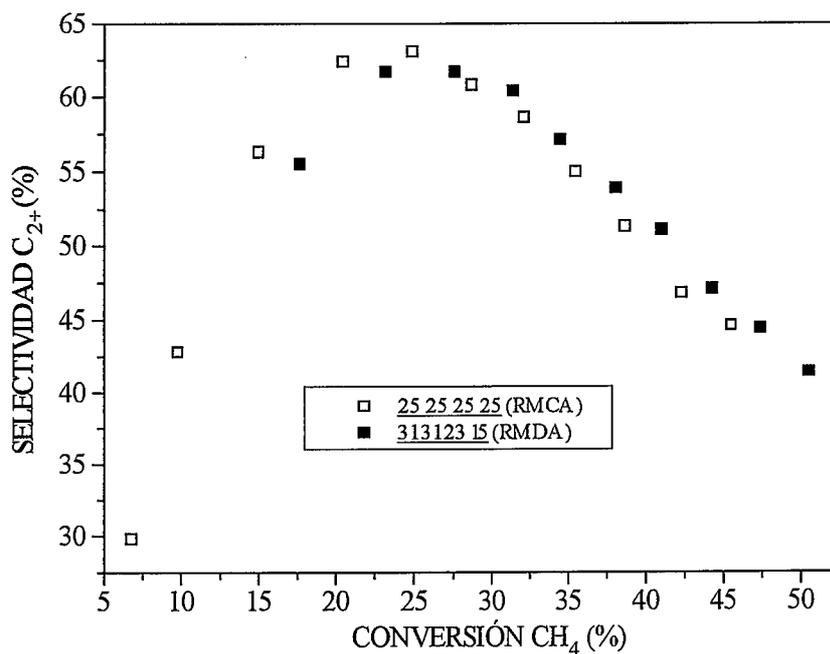


Figura VI.23. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones que en la figura VI.22.

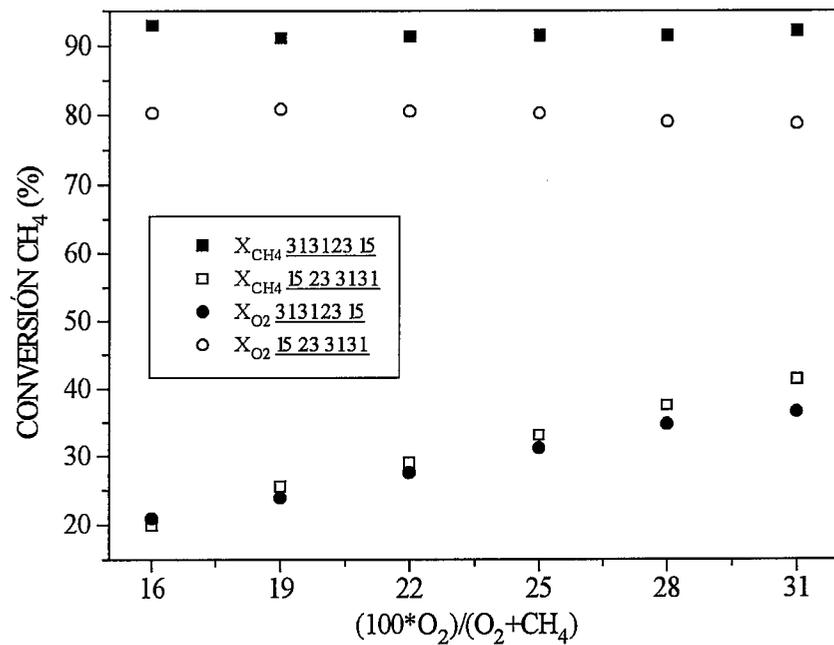


Figura VI.24. Conversiones de CH_4 y de O_2 frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. RMDC (membrana moderadamente no uniforme, tabla VI.4), inversión del flujo de CH_4 . $F = 172 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

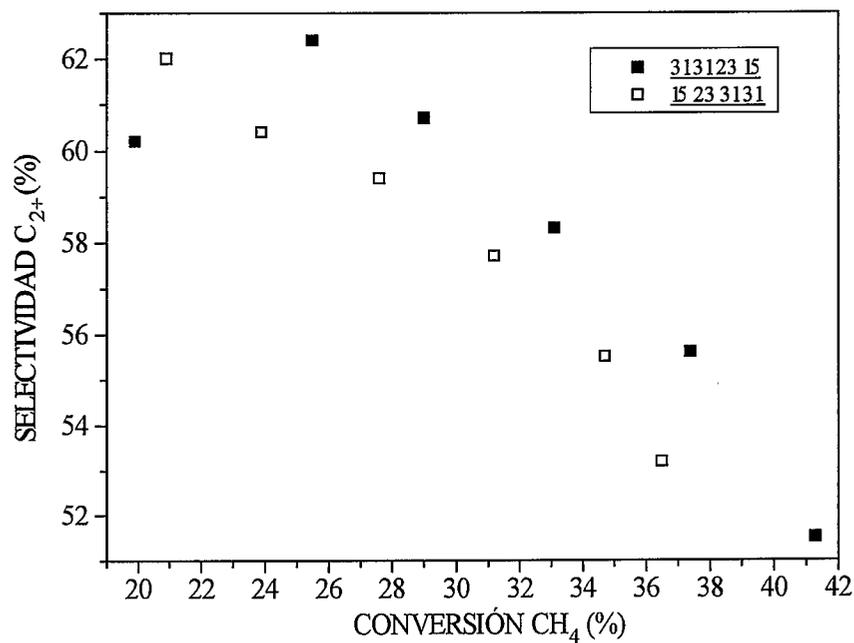


Figura VI.25. Selectividad a C_{2+} frente a conversión de CH_4 . Igualmente condiciones que en la figura VI.24.

Las dos curvas de la figura VI.23 pasan por un máximo, son curvas del tipo "A" (ver figura V.43), el flujo es medio-bajo (tabla VI.4) y la temperatura es alta. El comportamiento de la curva selectividad-conversión (VI.23) es similar, con un ligero predominio del reactor de permeabilidad no uniforme a conversiones de CH₄ mayores del 25 %.

Tabla VI.4. Distribuciones de flujo de las membranas M1 y M2 y condiciones de operación de los experimento en que han sido utilizadas.

Reactor	Membrana	Distrib. F. (i)	T _N (°C)	Flujo (cm ³ /min)	W (g)	Figuras
RMCA	M1	25 25 25 25	750	171	3.01	VI.22-23
RMDA	M2	31 31 23 15	750	173	3.05	VI.22-23
RMDC	M2	31 31 23 15	750	172	6.07	VI.24-25
RMDC	M2	15 23 31 31 (ii)	750	172	6.07	VI.24-25

(i) Distribución de flujo, tal como se ha dado en la tabla VI.3, en porcentaje en que cada una de las secciones contribuye al flujo total de permeación.

(ii) En este caso la membrana es la misma, pero el experimento se realizó invirtiendo el sentido del flujo de CH₄, de modo que éste se encontrase en primer lugar con el O₂ que penetra por la sección con menos flujo de permeación de toda la membrana.

Para confirmar el efecto que puede tener la permeación diferencial en el funcionamiento del reactor de membrana, se llevaron a cabo dos nuevos experimentos con la membrana M2 con permeación no uniforme. En el primero se alimentó el CH₄ por el extremo en que más O₂ permea hacia el lecho de catalizador (distribución de flujo 31 31 23 15), y en el segundo se invirtió el flujo de CH₄ de modo que éste entrase por el extremo opuesto (distribución de flujo 15 23 31 31). En los dos experimentos la temperatura fue de 750 °C, el flujo total de 172 cm³/min y la sección del lecho de catalizador cilíndrica; por esto último no es de extrañar que las conversiones de CH₄ y de O₂ sean mayores en este caso de la membrana M2 (figura VI.24), con distribución de flujo 15 23 31 31, que en el caso anterior de la membrana M1 (figura VI.22) con distribución de flujo 25 25 25 25 y configuración anular.

En la figura VI.24 se puede ver que las conversiones de CH₄ y de O₂ son mayores cuando la distribución de permeación de O₂, en el sentido del flujo de CH₄, es 31 31 23 15. Lo mismo sucede con la selectividad a C₂₊ (figura VI.25). Todo esto se puede explicar por los mismos mecanismos que se han discutido al comparar los resultados de

las membranas M1 (distribución de flujo 25 25 25 25) y M2 (distribución de flujo 31 31 23 15).

VI.4.2. Reactores de membrana con pared fuertemente no uniforme.

Parece razonable suponer que las conversiones alcanzadas en el apartado anterior pueden superarse si se utiliza una membrana con una variación más pronunciada de la permeabilidad. Éste es el caso de la membrana M3 cuya distribución de flujo se halla en la tabla VI.3. En la tabla VI.5 se presentan los experimentos realizados con esta membrana, conformando un reactor RMDC, junto con otros dos realizados en un reactor RMCC con una membrana con permeación uniforme.

Tabla VI.5. Distribuciones de flujo de las membranas M3 y M4 y condiciones de operación de los experimentos en que han sido utilizadas.

Reactor	Membrana	Distrib. F. (i)	T _N (°C)	Flujo (cm ³ /min)	W (g)	Curvas de las figuras VI.26-29
RMDC	M3	54 27 9.5 9.5	630	350	4.60	RMDC-1
RMDC	M3	54 27 9.5 9.5	660	350	4.60	RMDC-2
RMDC	M3	54 27 9.5 9.5	690	350	4.60	RMDC-3
RMDC	M3	54 27 9.5 9.5	660	500	4.60	RMDC-4
RMCC	M4	25 25 25 25	660	350	4.84	RMCC-1
RMCC	M4	25 25 25 25	690	350	4.84	RMCC-2

(i) Distribución de flujo, tal como se ha dado en la tabla VI.3, en porcentaje en que cada una de las secciones contribuye al flujo total de permeación.

En las figuras VI.26 y VI.27 puede verse como las conversiones de CH₄ y de O₂ son algo mayores en el reactor RMDC que en el RMCC, a excepción de los datos obtenidos a 630 °C (curvas RMDC-1), temperatura a la que el catalizador no alcanza la suficiente actividad. En cuanto a las curvas de selectividad-conversión (figuras VI.26 y VI.27), en la zona en que se solapan los resultados de los dos reactores los del reactor con permeación no uniforme están por encima.

El óptimo funcionamiento del RMDC se produce a 660 °C y con flujo de 350 cm³/min. El comportamiento de este reactor es intermedio con respecto a lo observado en los reactores RM2C y RMAC. El RMDC es tan activo, en cuanto a conversiones de O₂, como el RM2C, pero sus resultados, en términos de selectividad-conversión, son

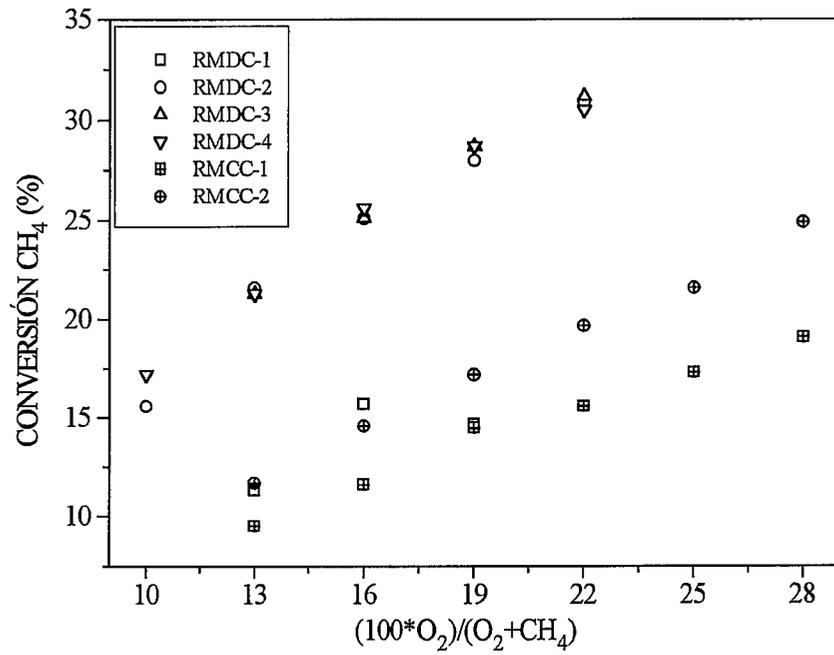


Figura VI.26. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. RMDC vs. RMCC (tabla VI.5).

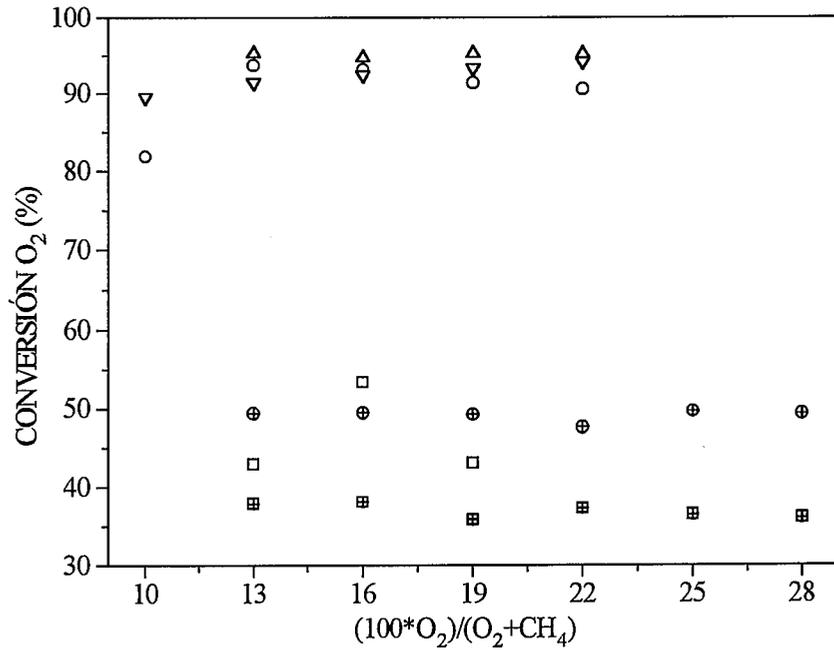


Figura VI.27. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.26.

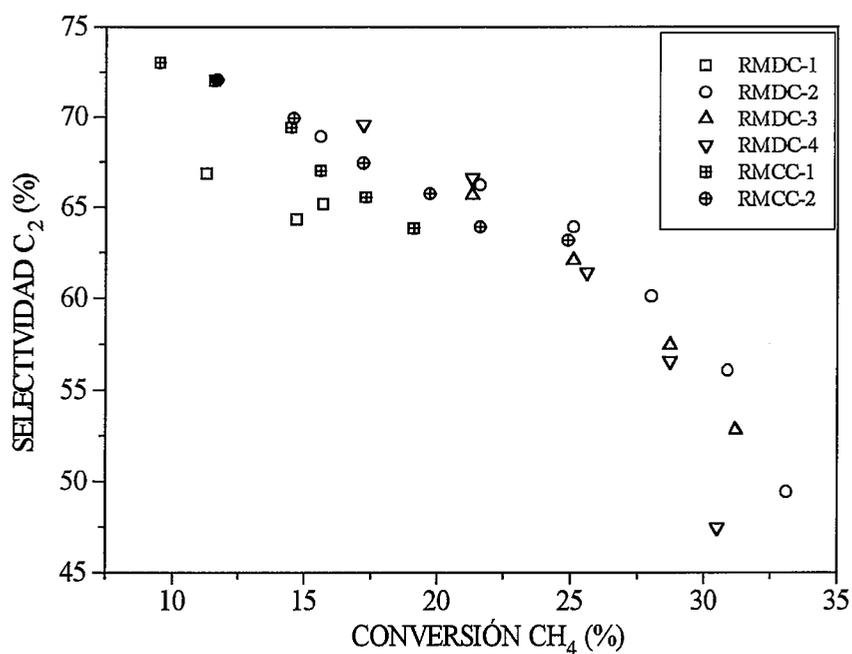


Figura VI.28. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. RMDC vs. RMCC (tabla VI.5).

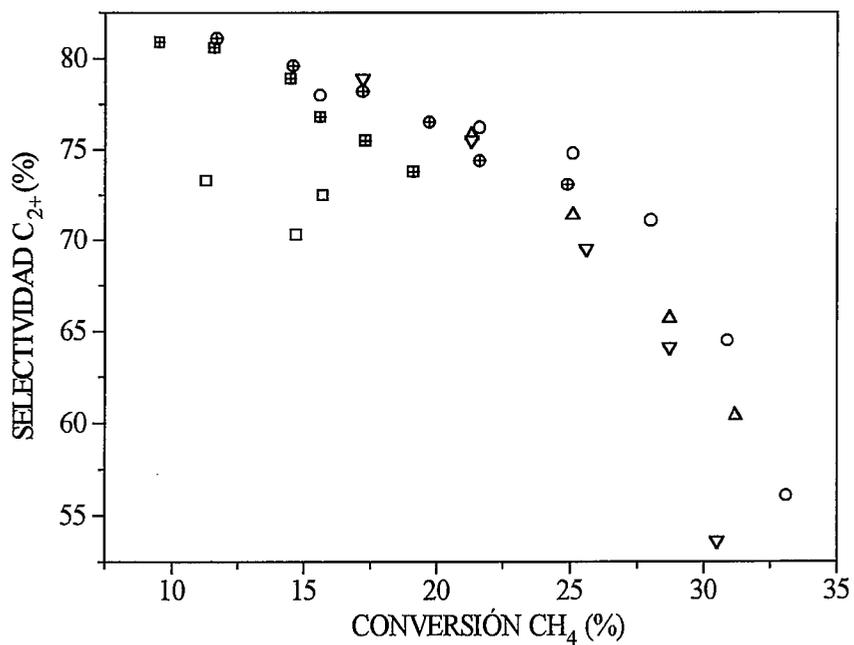


Figura VI.29. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.28.

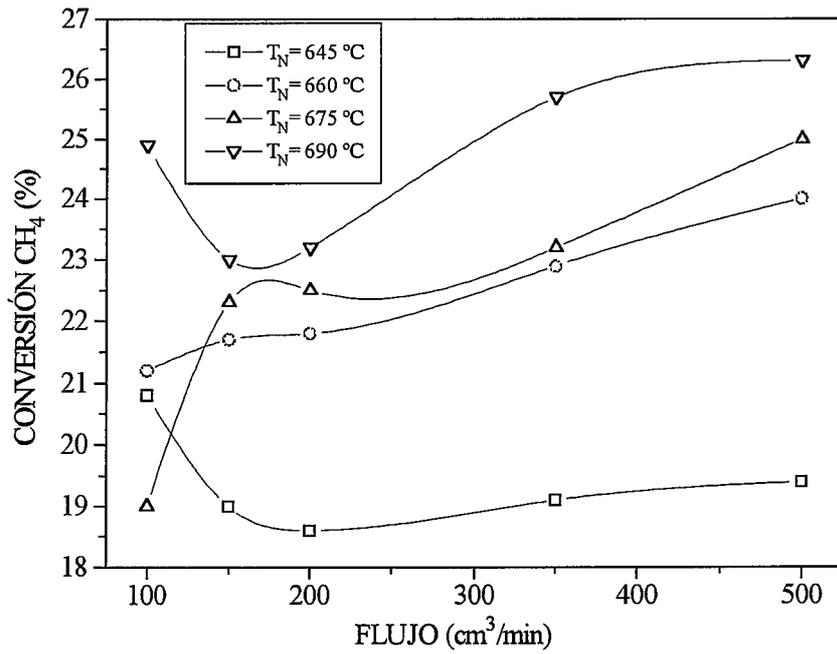


Figura VI.30. Conversión de CH₄ frente al flujo total para diferentes temperaturas nominales, RMDC, CH₄/O₂= 84/16.

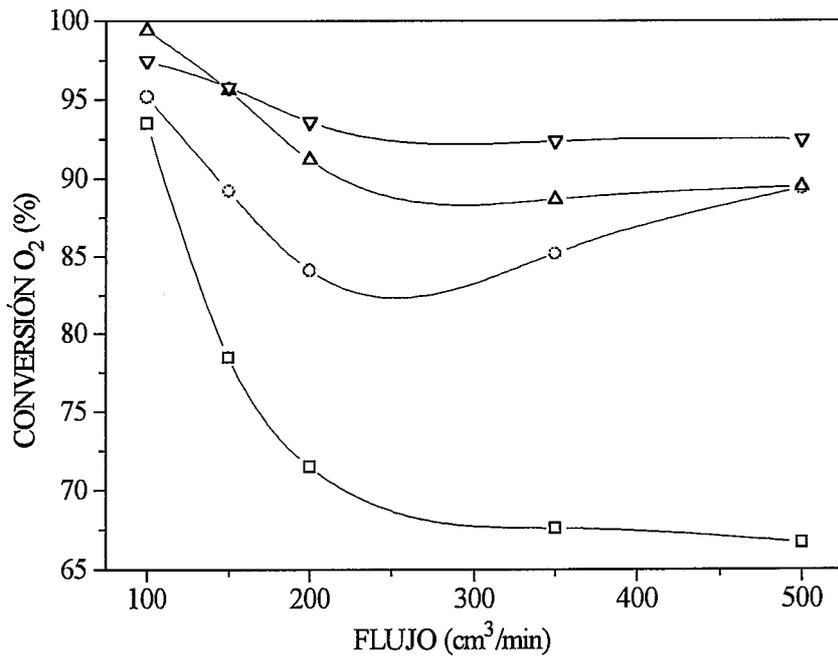


Figura VI.31. Conversión de O₂ frente al flujo total. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.30.

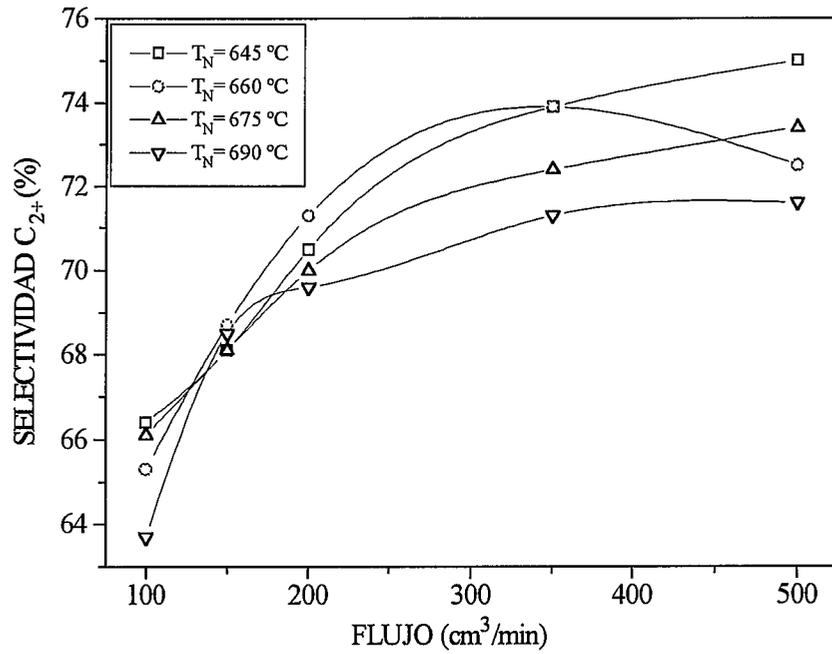


Figura VI.32. Selectividad a C_{2+} frente al flujo total para diferentes temperaturas nominales, RMDC, $CH_4/O_2 = 84/16$.

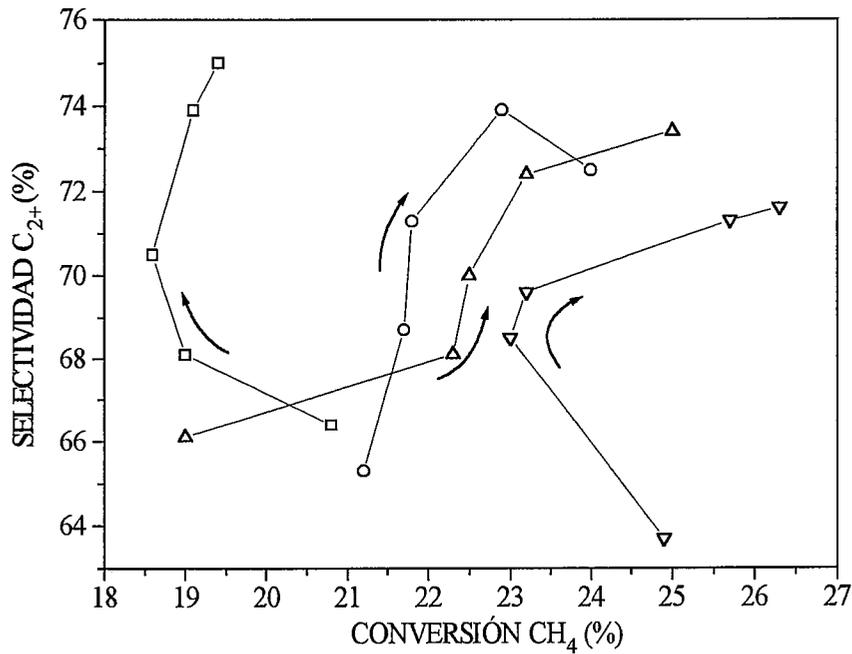


Figura VI.33. Selectividad a C_{2+} frente a conversión de CH_4 . Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.32.

similares a los del RMAC (al igual que en éste el óptimo se produce a 660 y no a 690 °C). Cuando la conversión de CH₄ supera el 25-30 % la pendiente de la curva de selectividad-conversión empieza a aumentar. La fuerte no uniformidad (recuérdese que más del 50 % del O₂ entra en el lecho de catalizador a través del primer cuarto) permite obtener tan altas conversiones de O₂ como el RM2C, pero de este modo también se aproxima el comportamiento de este reactor al del reactor convencional, lo que conlleva la pérdida de algunas de las ventajas propias del reactor de membrana. En la curva "RMDC-2" de la figura VI.29 el RMDC presenta a conversiones bajas de CH₄ la curvatura propia de la influencia catalítica de la membrana, a conversiones moderadas el funcionamiento es correcto, es probable que el perfil de concentración de O₂ sea el más favorable, y a conversiones elevadas el RMDC tiene un comportamiento cercano al de un reactor convencional.

Al aumentar el flujo de 350 a 500 cm³/min sucede lo mismo que pasaba en el reactor RM2C, aunque esta vez a conversiones de CH₄ menores. Los resultados con flujo de 500 cm³/min y temperatura de 660 °C se parecen más a los resultados con flujo de 350 cm³/min y a 690 °C que a los resultados con flujo de 350 cm³/min y a 660 °C. Es decir, al aumentar el flujo se han aumentado las temperaturas media y máxima del reactor, con lo que se han favorecido las reacciones de oxidación total.

En las figuras VI.30 a VI.33 se presenta una serie de experimentos realizados con la membrana M3 conformando un reactor RMDC. En este caso se mantuvo constante el valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ en 16 y se estudió la influencia de la variación del flujo total para cuatro valores de temperatura, desde 645 hasta 690 °C. El peso de catalizador fue de 4.73 g.

Al aumentar el flujo las conversiones de CH₄ (figura VI.30), con flujos mayores o iguales a 200 cm³/min, aumentan para todas las temperaturas; las conversiones de O₂ (figura VI.31) disminuyen; y las selectividades a C₂₊ (figura VI.32) aumentan. Estos comportamientos son análogos a los ya discutidos para reactores con lecho de catalizador de sección cilíndrica, por lo que no se va a incidir más al respecto. En cuanto a las curvas selectividad-conversión (figura VI.33), todas ellas son del tipo "D" que se definió en el capítulo anterior. Las flechas en la figura VI.33 señalan la dirección de aumento del flujo. De acuerdo con esta representación, el mejor resultado se produce a la temperatura de 675 °C y con flujo de 500 cm³/min (selectividad + conversión = 98.4, frente a 98.0 a 690 °C y 500 cm³/min). No hay que olvidar que el valor $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ es de 16 y por tanto no se pueden alcanzar altas conversiones de CH₄.

Para finalizar con este apartado cabe señalar que el reactor de membrana con permeación no uniforme tiene la ventaja, sobre otros reactores, de que puede diseñarse la distribución de flujos de permeación a lo largo de la membrana a la medida de cada reacción en cuestión. Éste es un aspecto que aquí se ha tocado de soslayo, diseñando dos distribuciones del flujo de permeación muy dispares. Sin embargo, si se dispone de una descripción cinética adecuada del sistema, es posible realizar una optimación teórica de la distribución de flujo a lo largo de la membrana y preparar una membrana con la correspondiente distribución para, de este modo, poder adecuar con mayor precisión el reactor de membrana a una determinada reacción, tema que escapa del alcance de esta memoria.

VI.5. Comparación de los diferentes reactores utilizados.

El fin de todas las modificaciones realizadas sobre el reactor normal de membrana era hacerlo más efectivo, es decir, que éste fuera capaz de agotar prácticamente todo el O_2 alimentado. Esto último, sin duda, redundaría en un mejor funcionamiento del reactor, tal como se aventuraba al inicio del capítulo al describir los distintos perfiles de concentración de O_2 que puede haber en los distintos reactores estudiados. En este apartado se van a representar juntos los mejores resultados obtenidos con cada uno de los reactores. El flujo total para todos ellos fue de $350 \text{ cm}^3/\text{min}$, como puede verse en la tabla VI.6.

Tabla VI.6. Comparación entre los diferentes reactores de membrana utilizados y el convencional.

Reactor	Distrib. F. (i)	T_N (°C)	Flujo (cm^3/min)	W (g)	Curvas de las figuras V.23-37
RMCC	25 25 25 25	690	350	4.84	RMCC
RM1C	0 0 0 50	690	350	5.06	RM1C
RM2C	0 0 50 50	690	350	4.00	RM2C
RMAC	50 0 50 0	660 (ii)	350	4.81	RMAC
RMDC	54 27 9.5 9.5	660 (ii)	350	4.60	RMDC
RCAC	0 0 0 0	690	350	5.33	RCAC

(i) Distribución de flujo, tal como se ha dado en la tabla VI.3, indicando el porcentaje que permea en cada cuartel con respecto al flujo total de permeación de O_2 .

(ii) Aunque se pretendía hacer una comparación a 690 °C , para estos dos reactores la temperatura nominal óptima resultó ser de 660 °C .

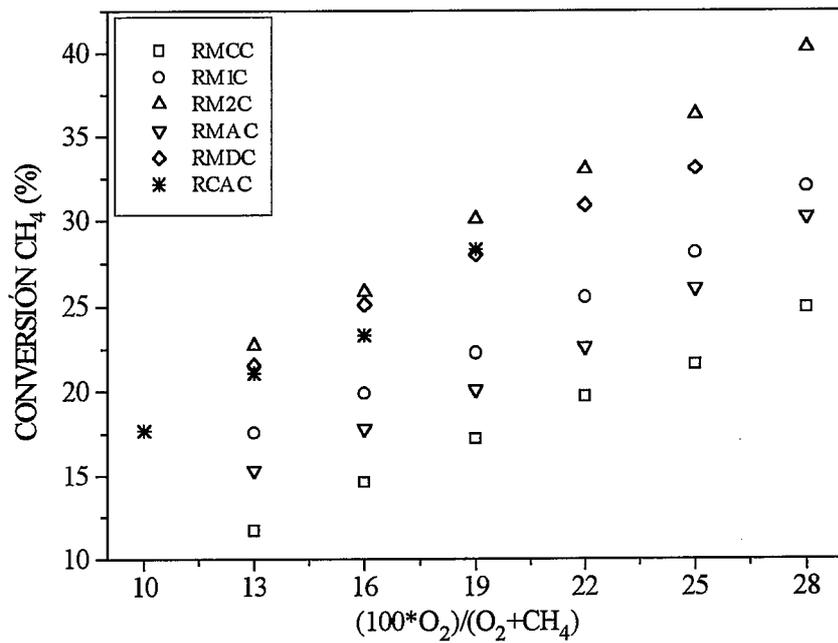


Figura VI.34. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Comparación entre todos los reactores utilizados en este trabajo para el A.O.M. (tabla VI.6). F= 350 cm³/min.

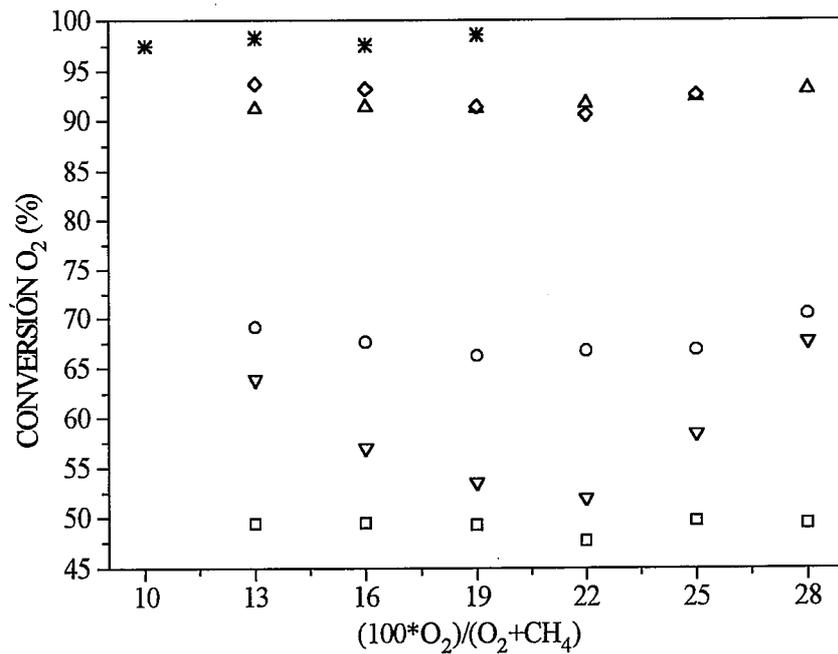


Figura VI.35. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.34.

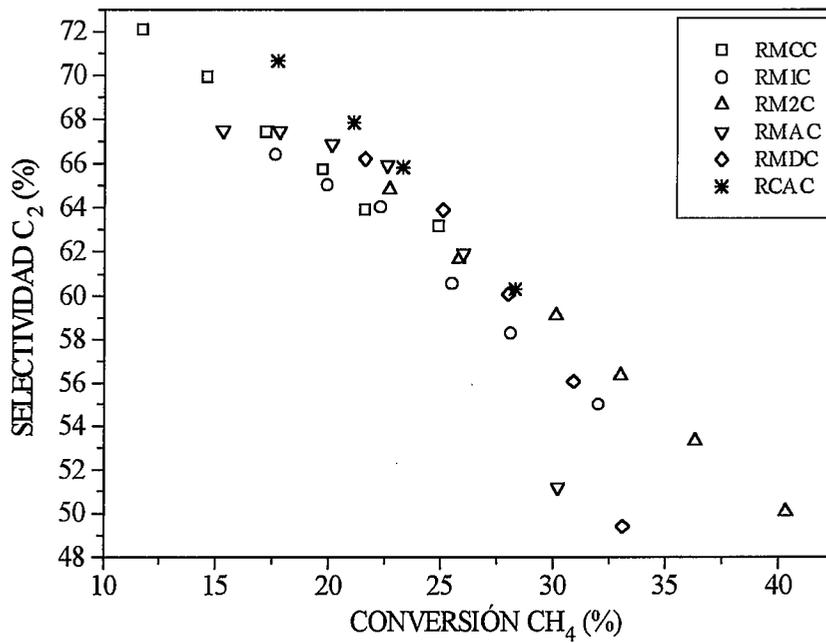


Figura VI.36. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Comparación entre todos los reactores utilizados en este trabajo para el A.O.M. (tabla VI.6), F= 350 cm³/min.

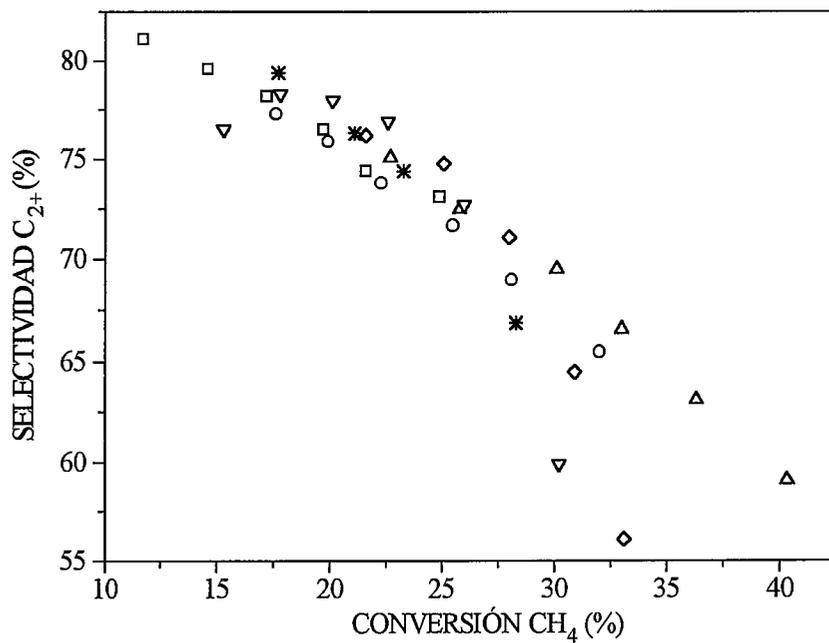


Figura VI.37. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VI.36.

La comparación de todos los resultados de los reactores de membrana se hará también con el reactor convencional. En este reactor convencional (RCAC), en las condiciones aquí estudiadas, al sobrepasar un valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ de 19 la energía liberada por la reacción era tal que trasladaba el frente de reacción a su entrada, alcanzándose en ésta con rapidez valores de temperatura mucho más elevados (850-900 °C) que la temperatura de consigna (690 °C) del correspondiente controlador del horno. De este modo no era posible lograr un funcionamiento estable del reactor RCAC, por lo que los resultados que se presentan corresponden sólo al intervalo de operación estable.

En la figura VI.34 puede verse con claridad cómo las conversiones de CH_4 de los reactores RMCC, RM1C y RMAC (no olvidar que la temperatura de éste fue de 660 °C) son inferiores a las del resto de los reactores, lo mismo sucede (figura VI.35) en las conversiones de O_2 . Los niveles de conversión en los reactores RM1C y RMAC se aproximan más a los del reactor normal de membrana (RMCC) que a los del convencional (RCAC). Sin embargo, de los otros tres reactores puede decirse que son igualmente efectivos.

En cuanto a las curvas de selectividad-conversión (figura VI.37), los mejores resultados son los obtenidos con el reactor RM2C, para el que la pendiente de la curva se mantiene casi constante entre el 20 y el 40 % de conversión de CH_4 , además de ofrecer los mejores resultados absolutos entre el 28 y el 40 % de conversión de CH_4 . Los reactores RMAC y RMDC también dan excelentes resultados, aunque en una zona de conversión de CH_4 mucho más restringida, entre el 18 y el 27 %. Las curvas para estos dos reactores son del tipo "B", pero con diferentes causas. En el caso del reactor RMAC la caída en la selectividad a C_{2+} es debida al O_2 no convertido (la conversión está por debajo del 70 %, como se observa en la figura VI.25) que incide hacia el final del reactor sobre los productos de acoplamiento. El caso del reactor RMDC, con altas conversiones de O_2 , la caída en la selectividad se produce por la alta concentración de O_2 al principio del lecho, similar a la de un reactor convencional.

Por último, en la figura VI.38 se reúnen los resultados obtenidos con diferentes reactores de membrana y cuya suma de selectividad a C_{2+} más conversión de CH_4 es superior a 98. En la misma figura se introduce la línea del 100, que sirve como referencia a los datos presentados.

Los resultados del RMCC han sido obtenidos a flujos totales muy altos (apartado V.9). Los demás puntos fueron obtenidos con un flujo total de $350 \text{ cm}^3/\text{min}$. Puede verse en esta figura VI.38 que cada uno de los cuatro reactores proporciona sus mejores resultados en una zona más o menos precisa de conversión de CH_4 . Se podrían definir

tres zonas, a saber: una de baja conversión, de menos del 19-20 %; otra de media, entre el 19-20 y el 28 %; y otra de alta, por encima del 28 %.

En la zona de baja conversión los mejores resultados corresponden al reactor normal de membrana, el RMCC. Como ya se ha visto, se trata de puntos obtenidos con flujos muy altos en un reactor poco efectivo en lo que se refiere a conversión de O_2 , lo que constituye el mayor inconveniente de este reactor. Como se ha ido viendo, flujos más altos de $350\text{ cm}^3/\text{min}$ en los otros tres reactores no producen mejores resultados.

En la zona de conversión media están presentes todos los reactores. Para el RMCC y el RMAC es el límite superior, ya que en estos reactores obtener conversiones altas de CH_4 significa introducir mucho O_2 en el reactor, que en buena parte no puede reaccionar e incide sobre los productos deseados. En cuanto al RM2C, es en esta zona en la que empieza a ser altamente selectivo, ya que a conversiones menores del 19 % la actividad de la parte permeable de la pared empeora la selectividad a C_{2+} .

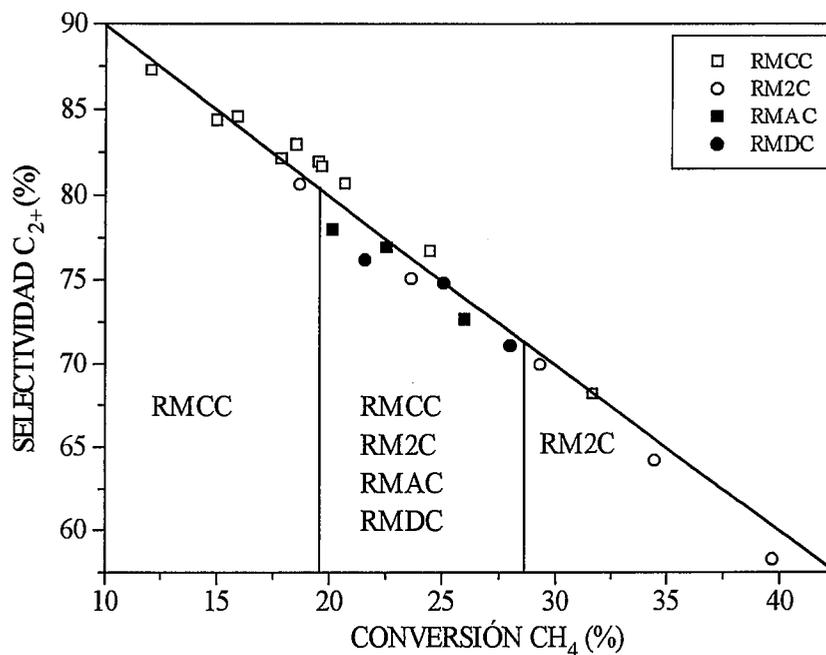


Figura VI.38. Selectividad a C_{2+} frente a conversión de CH_4 . Resultados obtenidos con diferentes reactores de membrana en diversas condiciones, en todos ellos la suma de selectividad a C_{2+} más conversión de CH_4 es superior a 98.

En la zona de conversión alta sólo se obtienen puntos cercanos a la línea del 100 con el RM2C. Esta configuración de reactor de membrana es la que logra, sin duda, un

mejor perfil de concentración de O_2 en el reactor: la primera mitad del RM2C se beneficia de las ventajas del reactor puro de membrana y la segunda mitad, como reactor convencional, agota el O_2 . De este modo, la concentración de O_2 no es alta ni en la primera mitad del reactor como para favorecer las reacciones de combustión del CH_4 , ni en la zona de la salida como para quemar los C_{2+} .

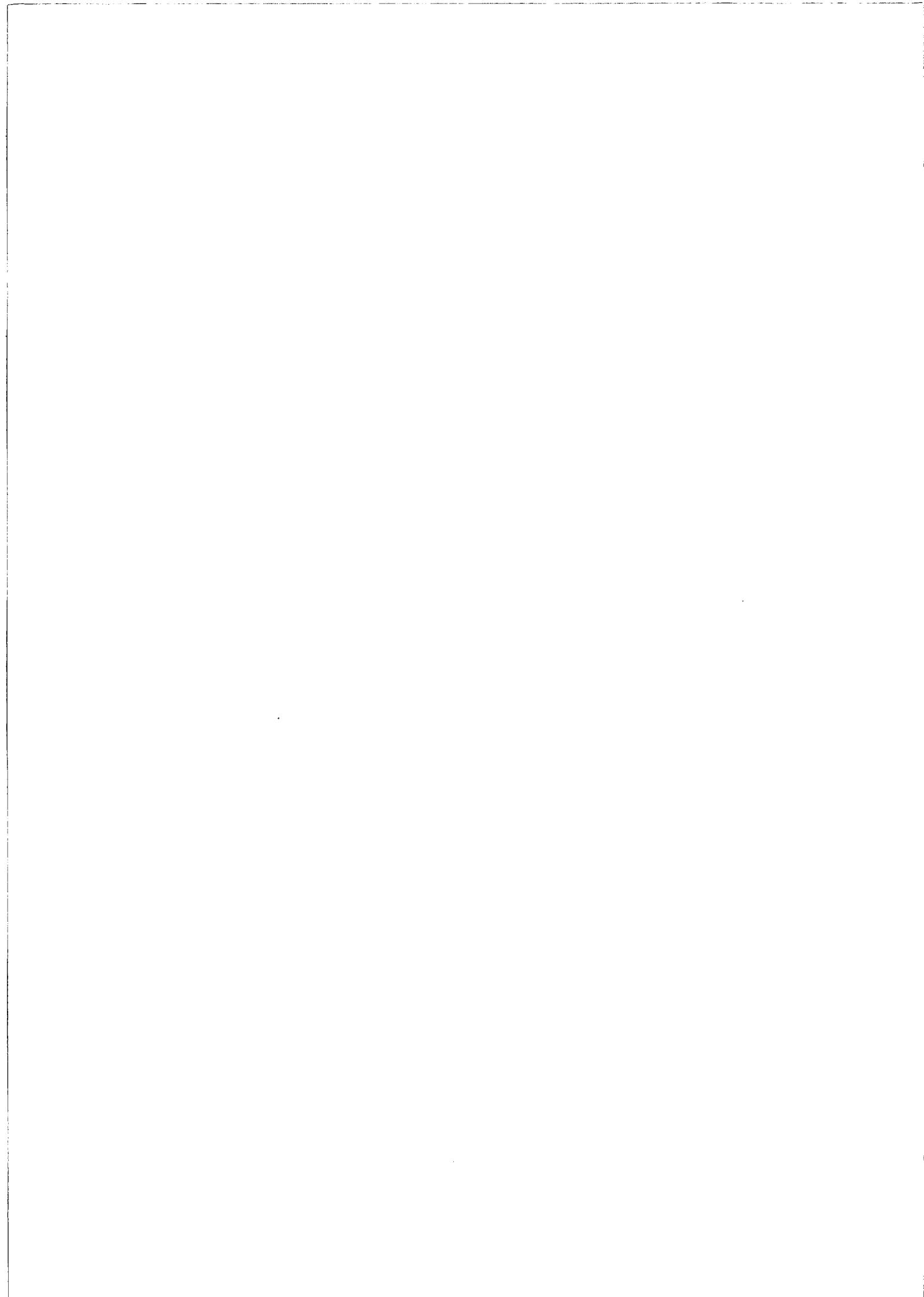
Como conclusión de este capítulo, y apoyándose en los resultados mostrados en la figura VI.38, se puede decir que para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano los reactores RMCC y RM2C suponen la mejora más significativa.

CAPÍTULO VII.

UTILIZACIÓN DE DILUYENTES

EN LA REACCIÓN DE A.O.M.

**VII.1. Introducción. VII.2. Dilución con inerte (He o N₂). VII.3. Dilución con CO₂.
VII.4. Dilución con H₂O.**



VII. UTILIZACIÓN DE DILUYENTES EN LA REACCIÓN DE A.O.M.

VII.1. Introducción.

En el capítulo anterior se ha comprobado como, mediante modificaciones de las configuraciones básicas anular y cilíndrica, es posible ampliar y mejorar los resultados del reactor de membrana. En este capítulo se va a intentar ensayar otra posible vía de mejora en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, a base de diluir el CH_4 , el O_2 o ambos a la vez, con N_2 , CO_2 o vapor de agua. Como en los dos capítulos anteriores el catalizador utilizado fue el Li/MgO .

La adición de productos, inertes o no, a los gases de reacción para la síntesis de hidrocarburos por acoplamiento oxidativo de metano ha sido un tema de numerosos estudios. Si la cantidad añadida de producto es pequeña, del orden de ppm (partes por millón), se habla de aditivos, en los demás casos suele hablarse de diluyentes. Algunos de estos diluyentes intervienen en la reacción, incluso pueden reemplazar al O_2 como agente oxidante.

Aparte del O_2 se han utilizado como agentes oxidantes el N_2O y el O_3 e incluso algunos autores atribuyen tal carácter al CO_2 y al H_2O . Hutchings y Scurrrell (1992) afirman que el N_2O , en iguales condiciones que el O_2 , convierte menos CH_4 y logra aumentos en la selectividad a hidrocarburos (razonables por otra parte para la disminución que se produce en la conversión de CH_4). En cuanto al O_3 , añaden estos autores, a temperaturas mayores de $500\text{ }^\circ\text{C}$ reacciona de forma similar a como lo hace el O_2 , debido a una rápida descomposición en O_2 .

Campbell y cols. (1992) analizaron la influencia del H_2S en el proceso de A.O.M. Este producto puede hallarse en el gas natural en cantidades muy variables, desde ppb (partes por billón) hasta el 18 % (Lacq, Francia). Utilizando el catalizador La_2O_3 , estos autores observaron al añadir trazas (6-200 ppm) de H_2S a la alimentación que la formación de SO_x causa la desactivación del catalizador por formación de $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, sin pérdida de selectividad a hidrocarburos.

Otro aditivo común, que suele tener efectos positivos, es el Cl . Warren (1992) estudió la adición a la corriente gaseosa de alimentación de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (entre 50 y 500 ppm) con catalizadores de Ba o Sr sobre óxidos de Ti , Zr , Ga o Al . Según este autor, los iones Cl^- tienen tres papeles: a) aumentar el número de centros activos en el catalizador y con ello aumentar la velocidad de reacción del CH_4 ; b) disminuir la producción de CO_2 ,

debido a la estabilización del catalizador; y c) aumentar en buena medida la deshidrogenación del C_2H_6 . Estos tres efectos se reproducen cuando el Cl^- es añadido al catalizador en la sal del promotor, pero entonces se observa una rápida desactivación, correspondiente a la pérdida de Cl en la corriente gaseosa. Esta desactivación puede invertirse añadiendo a la alimentación CH_3CH_2Cl .

Lunsford y cols. (1994) estudiaron el efecto de los iones Cl^- en el catalizador Li/MgO . Con una relación Li/Cl^- de alrededor de 1, estos autores encuentran que se favorece la deshidrogenación del C_2H_6 y se evita el envenenamiento del catalizador con el CO_2 formado en el propio proceso. El Cl^- que pierde el catalizador durante la reacción se puede reemplazar añadiendo pequeñas cantidades de HCl a la corriente de entrada al reactor.

La dilución con un gas inerte como el He o el N_2 ha sido muy utilizada. El efecto de estos diluyentes, que ya se expuso en el apartado IV.1, consiste en disminuir las presiones parciales de los reactantes, lo que desfavorece las reacciones de combustión. Cabe recordar aquí que, aunque las consideraciones económicas impiden su uso a escala industrial, la utilización de alimentaciones muy diluidas conduce en el laboratorio a resultados espectaculares. Así, por ejemplo, Otsuka (1987) con una dilución con inerte del 90 % obtuvo un rendimiento a hidrocarburos del 30.6 %, como ya se expuso en el capítulo IV.

Según Korf y cols. (1987), la caída en la actividad, que obra en la conversión y no en la selectividad, producida en el catalizador Li/MgO por la pérdida de centros activos en forma de Li_2SiO_3 y $LiOH$, puede revertirse en parte por tratamiento del catalizador con una corriente de CO_2 , en las propias condiciones de reacción. Además si, desde el primer momento, se coalimentan cantidades pequeñas de CO_2 con el CH_4 y el O_2 se puede retardar la desactivación del catalizador. Korf y cols. (1988), entre 0, 2 y 6 % de CO_2 en la alimentación, obtuvieron el mejor resultado con el 2 % (800 °C, 67 % CH_4 , 7 % O_2 , x % CO_2 , balance He). Al cabo de un período de 20 h el máximo rendimiento que estos autores alcanzan es para el caso sin CO_2 , sin embargo, el rendimiento medio es mayor cuando se añade CO_2 . Según el esquema de la figura VII.1, propuesto por estos autores, las especies activas (Li_2O_2 ó Li^+O^-) se crean en la superficie del catalizador por pérdida gradual de CO_2 ; con altas relaciones H_2O/CO_2 se favorece la formación del volátil $LiOH$, que es el principal responsable de la pérdida de Li del catalizador. Sin embargo, en presencia de CO_2 prevalece la formación de Li_2CO_3 , una forma no activa para la reacción, pero más estable que el volátil $LiOH$. En suma, el CO_2 envenena al catalizador haciendo que disminuya el número de centros activos, pero no

que varíe la naturaleza de estos centros (baja la conversión de CH₄, pero no la selectividad a hidrocarburos) y, a la vez, lo hace más estable.

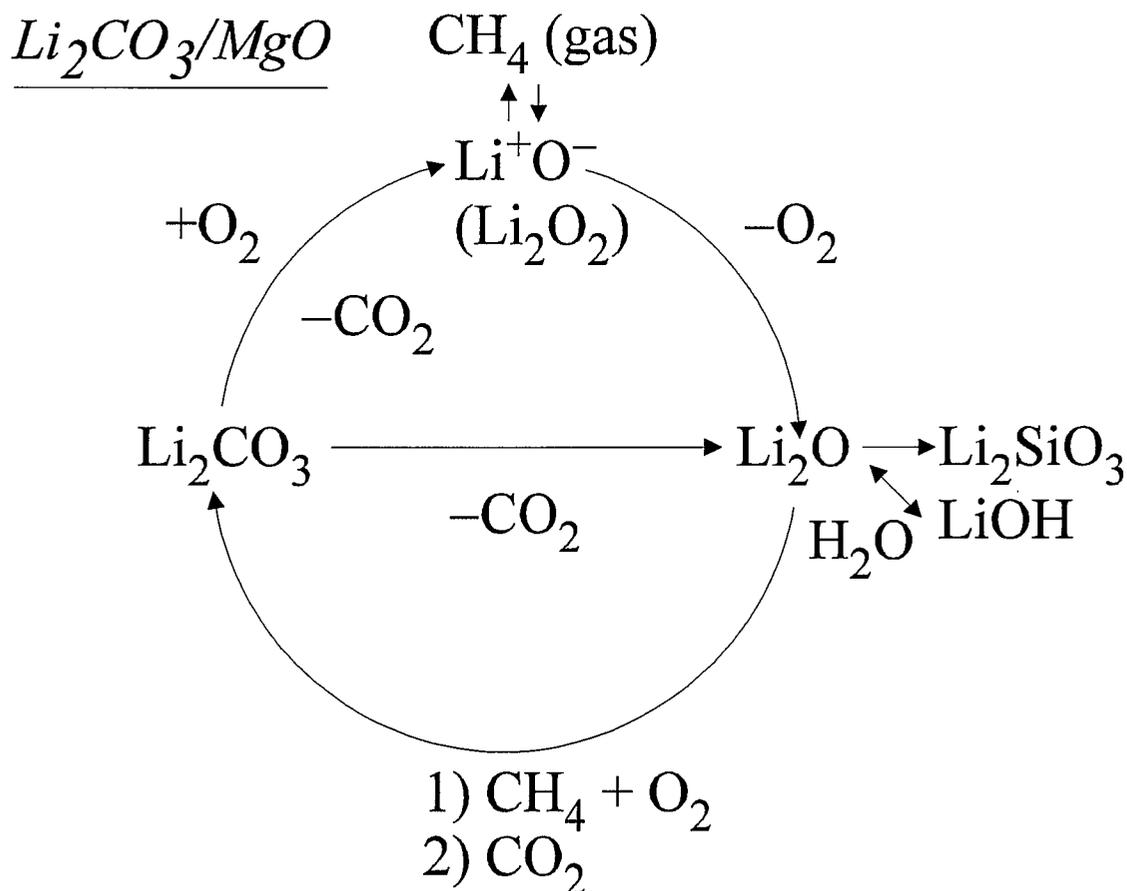


Figura VII.1. Esquema de la relación entre las especies superficiales presentes en el catalizador Li/MgO, según Korf y cols. (1988).

Xu y cols. (1992) observaron que el CO₂ aumenta la energía de activación para la conversión del CH₄, y proponen un mecanismo en el que el CO₂ envenena a los iones oxígeno (O⁻) responsables de la activación del CH₄.

Wang y cols. (1993) encontraron para el mismo catalizador Li/MgO que, a temperaturas moderadas (menores o iguales a 650 °C), no sólo la conversión de CH₄ baja, sino que también la selectividad aumenta al añadir CO₂ (entre 0 y 30 torr de CO₂, si bien los efectos se saturan a un nivel de 15 torr), lo que explican a partir de una disminución de las reacciones secundarias entre los radicales CH₃·. Estos mismos resultados (disminución de la conversión de CH₄ y aumento de la selectividad a

hidrocarburos al añadir CO_2) los encontraron también Smith y Galuszka (1994) para el catalizador Li/Pb/Ca.

Aika y Nishiyama (1990) y Nishiyama y Aika (1990), con los catalizadores PbO-MgO y PbO-CaO, detectaron un aumento en el rendimiento a hidrocarburos de 2 puntos, pasando del 3 al 5 %, al añadir CO_2 ($5 \text{ cm}^3/\text{min}$) a una mezcla de CH_4 , O_2 y He (5, 0.05 y $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, respectivamente). Según estos autores, el CO_2 podría descomponerse en CO y O, y este oxígeno atómico llevaría a cabo la reacción de A.O.M. Sin embargo, en este caso se utiliza un catalizador reducible, lo que dificulta la discriminación del origen del oxígeno reaccionante, como reconocen los propio autores.

En cuanto al H_2O , ya se ha visto en el esquema de Korf y cols. (1988) que es, en gran medida, la causante de la desactivación del catalizador Li/MgO. Con este mismo catalizador Kimble y Kolts (1986) encontraron aumentos en la conversión de CH_4 , en la relación $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ y en la selectividad a C_{2+} (hasta 2 puntos porcentuales) al variar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ entre 0 y 4, si bien se produce cierta saturación a partir del valor de 1.

Buyevskaya y cols. (1992) ensayaron, con contenidos de vapor de agua en la alimentación entre el 50 y el 70 %, diversos sistemas binarios de óxidos: Pb-Mg Sm-Mg, Zr-Mg y Na-Ca. Estos autores concluyeron que el H_2O producida en la propia reacción tiene la misma influencia que el vapor alimentado, y que el efecto de cantidades suplementarias añadidas con la alimentación es el mismo que el observado para cualquier diluyente inerte.

Por último, Lugo y cols. (1993), con el catalizador PbO/SiO₂, llegaron a sustituir el O_2 por el H_2O como agente oxidante, obteniendo mayores selectividades a hidrocarburos para una conversión de CH_4 dada. Sin embargo, como en el caso de Aika y Nishiyama (1990), se trata de un catalizador redox que puede ser activo por sí sólo.

VII.2. Dilución con inerte (He o N₂).

La dilución con inerte es la que tiene un papel más claro que, además, tiene un carácter común para todos los catalizadores. Su efecto es el de disminuir las presiones parciales de los reactantes, rebajando así sus respectivas velocidades de reacción. Con esto se consigue, en el caso del A.O.M., que la selectividad a los productos deseados mejore, ya que decrecen en mayor medida las velocidades de combustión del C_2H_6 y del C_2H_4 que la del CH_4 , mucho menos reactivo. Algunos autores diluyen la alimentación para asegurar la isothermicidad del sistema, a base de utilizar el diluyente como sumidero del calor generado. Otra razón para diluir puede hallarse en el hecho de que el oxidante

más abundante en el planeta es el aire, que de por sí incorpora un inerte, aunque, como ya se comentó, desde el punto de vista económico es más que dudosa la rentabilidad de su utilización.

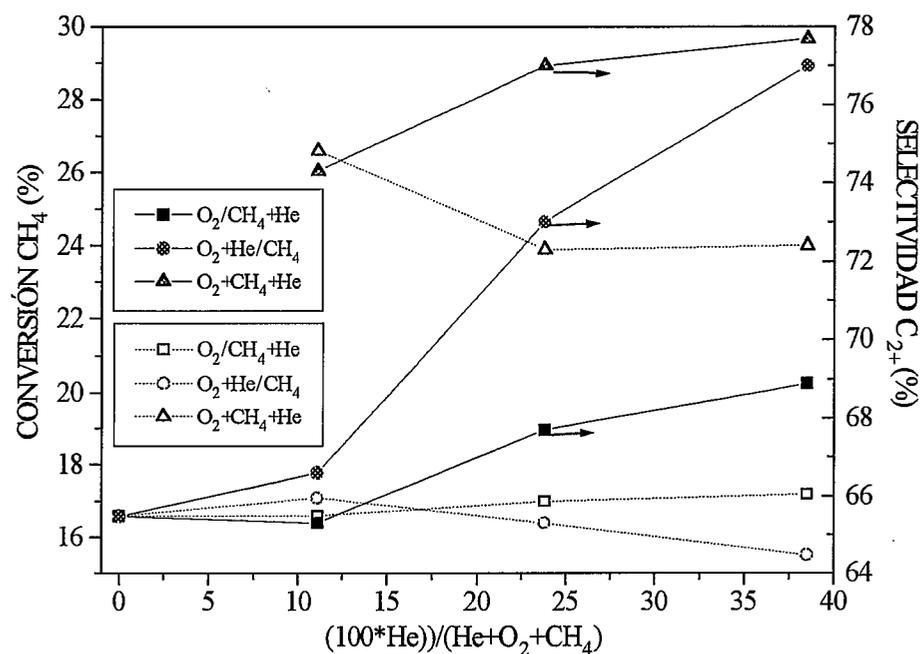


Figura VII.2. Conversión de CH_4 (líneas discontinuas) y selectividad a C_{2+} (líneas continuas) frente a la cantidad de He para tres combinaciones distintas de flujo. $T_N = 750$ °C, $F = 150$ cm^3/min , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 7$.

Por otro lado, en el reactor de membrana van a existir dos maneras de utilizar el inerte:

- (1) Con el CH_4 que entra por uno de los extremos del reactor.
- (2) Con el O_2 que se hace permear a través de la membrana.

En la figura VII.2 se ilustra la diferencia entre los resultados obtenidos con estos dos modos de operar. Se representan las conversiones de CH_4 y las selectividades a C_{2+} frente al total de He alimentado al sistema, obtenidas con tres combinaciones de flujo distintas: a) $\text{O}_2/\text{CH}_4+\text{He}$ (el O_2 permea a través de la membrana y el CH_4 y el He se coalimentan a la entrada del reactor), b) $\text{O}_2+\text{He}/\text{CH}_4$ (el O_2 y el He permean a través de la membrana), y c) $\text{O}_2+\text{CH}_4+\text{He}$ (los tres gases se coalimentan). La temperatura nominal del experimento fue de 750 °C, el flujo total de 150 cm^3/min , el valor de CH_4/O_2 de 7 y el reactor utilizado fue anular con 3.32 g de catalizador. La temperatura es alta y el flujo

total bajo por lo que el reactor de membrana no logra un mejor funcionamiento que el convencional, que siempre tiene unas conversiones de CH_4 mayores. Fijándonos sólo en el reactor de membrana vemos que la selectividad es hasta 8 puntos porcentuales mayor cuando el He permea a través de la membrana, junto con el O_2 ($\text{O}_2+\text{He}/\text{CH}_4$), que cuando la misma cantidad se alimenta con el CH_4 . Tal diferencia no la justifica la disminución en la conversión de CH_4 (que no llega a 2 puntos). Por otro lado, como ya se ha visto, flujos altos de O_2 a través de la membrana hacen que aumente la selectividad a C_{2+} . En este caso se puede ver el mismo efecto al disminuir el tiempo de residencia del O_2 en la membrana, aumentando por medio de un diluyente inerte la velocidad del gas que la atraviesa. Además, el incremento que se produce en la selectividad con la dilución es mucho mayor en el reactor de membrana que en el convencional, lo que aumenta las expectativas del reactor de membrana. Nótese que en la figura VIII.2 las curvas de aumento de selectividad para el reactor convencional ($\text{O}_2+\text{CH}_4+\text{He}$) y para el reactor de membrana cuando el He se utiliza diluyendo el CH_4 ($\text{O}_2/\text{CH}_4+\text{He}$) son prácticamente iguales. Esto quiere decir que el efecto positivo del diluyente sólo se logra con plenitud cuando permea a través de la membrana.

Tabla VII.1. Experimentos realizados con dilución de N_2 . $T_N=690^\circ\text{C}$ (i)

Reactor	Flujo (cm^3/min)	W (g)	Figuras	Curva
RMCC	500	4.00	VII.3-6	O_2/CH_4
RMCC	500	4.91	VII.3-6	$\text{O}_2+\text{N}_2/\text{CH}_4$
RMCC	500	4.91	VII.3-6	$\text{O}_2/\text{CH}_4+\text{N}_2$
RCPC	500	4.68	VII.7-10	O_2+CH_4
RCPC	500	4.91	VII.7-10	$\text{N}_2/\text{CH}_4+\text{O}_2$
RCPC	500	4.91	VII.7-10	$\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{N}_2$
RMDC	500	4.84	VII.11-14	$\text{O}_2+\text{N}_2/\text{CH}_4$ 500
RMDC	700	4.84	VII.11-14	$\text{O}_2+\text{N}_2/\text{CH}_4$ 700
RMDC	500	4.84	VII.11-14	$\text{O}_2/\text{CH}_4+\text{N}_2$ 500
RMDC	500	4.68	VII.11-14	O_2/CH_4 500
RMCC	500	4.91	VII.15-18	RMCC $\text{O}_2+\text{N}_2/\text{CH}_4$
RMDC	500	4.84	VII.15-18	RMDC $\text{O}_2+\text{N}_2/\text{CH}_4$
RCPC	500	4.91	VII.15-18	RCPC $\text{O}_2+\text{N}_2+\text{CH}_4$
RMCC	500	4.00	VII.15-18	RMCC O_2/CH_4
RMDC	500	4.68	VII.15-18	RMDC O_2/CH_4
RCPC	500	4.68	VII.15-18	RCPC O_2+CH_4

(i) Las 6 últimas filas de la tabla corresponden a las figuras VII.15 a VII.18 que son recopilación de las figuras VII.3 a VII.14.

Dado el potencial interés que puede suponer la dilución con gases inertes, se ha realizado una serie de experimentos variando el modo de introducción del gas inerte y la configuración del reactor. Dichos experimentos (figuras VII.3 a VII.18) fueron realizados utilizando N_2 como diluyente inerte, a $690\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura nominal (la que, en general, ha dado mejores resultados hasta ahora) y con una relación $N_2/O_2 = 2.55$. En la tabla VII.1 pueden verse las configuraciones de reactor utilizadas (todas cilíndricas) y también los flujos, en la mayoría de los casos $500\text{ cm}^3/\text{min}$.

En la figura VII.3, con el reactor normal de membrana (RMCC), no se aprecian diferencias claras en las conversiones de CH_4 obtenidas con los tres procedimientos de alimentación de N_2 . En cambio las conversiones de O_2 (figura VII.4) son mayores cuando no hay dilución y cuando el N_2 se alimenta con el CH_4 . La influencia de la dilución en las selectividades (figuras VII.5 y VII.6) es mucho más marcada, siendo inferiores las selectividades de la curva " O_2/CH_4+N_2 " a las de las otras dos, que resultan casi indistinguibles. Ya se vio en el capítulo V que los resultados del reactor normal de membrana (RMCC), con respecto al flujo total (y, por tanto, con respecto al flujo de permeación de O_2), tenían un límite de mejora que estaba en torno a $500\text{-}700\text{ cm}^3/\text{min}$. Por este mismo motivo la dilución no mejora unos resultados ya obtenidos sin apenas influencia de la reacción catalítica sobre la membrana, como es el caso del experimento que se presenta aquí sin dilución. Sin embargo, en el caso en que se diluye por el interior del reactor la velocidad del O_2 a través de la membrana no llega a ser lo bastante elevada como para neutralizar su indeseado efecto catalítico.

La influencia de la dilución con N_2 en los reactores con coalimentación de CH_4 y O_2 (RCPC) se muestra en las figuras VII.7 a VII.10. Se comparan un experimento sin dilución (O_2+CH_4), otro coalimentando N_2 con el CH_4 y el O_2 ($CH_4+O_2+N_2$) y un tercero en el que el N_2 permea a través de la membrana (N_2/CH_4+O_2). La dilución con N_2 sólo afecta a las conversiones de O_2 (figura VII.8) en el caso en que se coalimenta, puesto que se disminuyen las presiones parciales de los reactantes a la entrada, donde más actividad hay en el reactor convencional. La dilución distribuida a lo largo del reactor no evitará que se formen puntos calientes, sobre todo a conversiones altas, en los que se favorecen las reacciones de combustión. Este comportamiento explica que las curvas de selectividad-conversión correspondientes a $CH_4+O_2+N_2$ queden por encima de las pertenecientes a N_2/CH_4+O_2 a partir de conversiones de CH_4 del 35 %. A conversiones inferiores puede existir un ligero efecto positivo en la selectividad a hidrocarburos por la disminución de la reacción del CH_4 y del O_2 en las inmediaciones de la membrana (no hay que olvidar que el reactor RCPC tiene la pared porosa). En todo caso, como era de esperar, la dilución con inerte tiene siempre un efecto positivo sobre la selectividad, y la

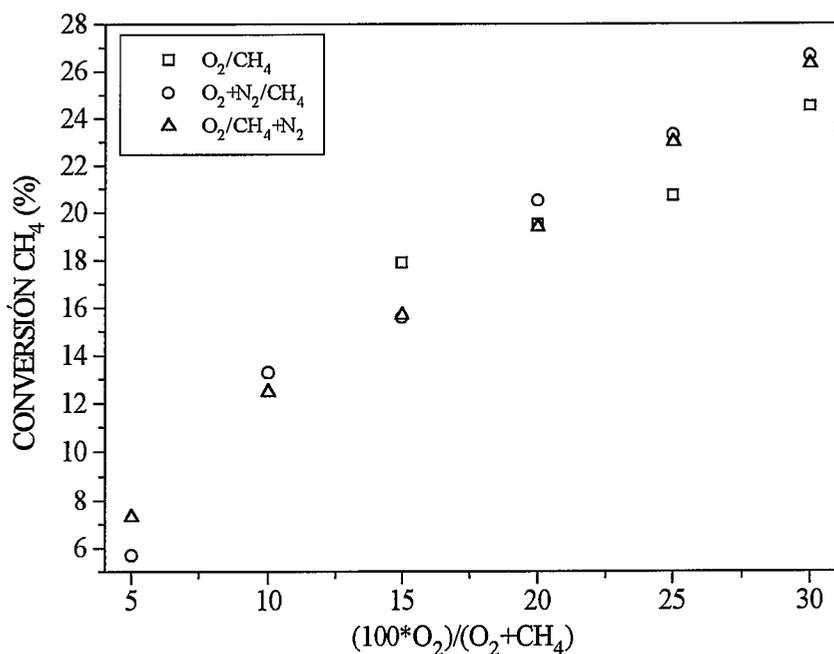


Figura VII.3. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. RMCC, N₂/O₂ = 2.55, T_N = 690 °C, F = 500 cm³/min.

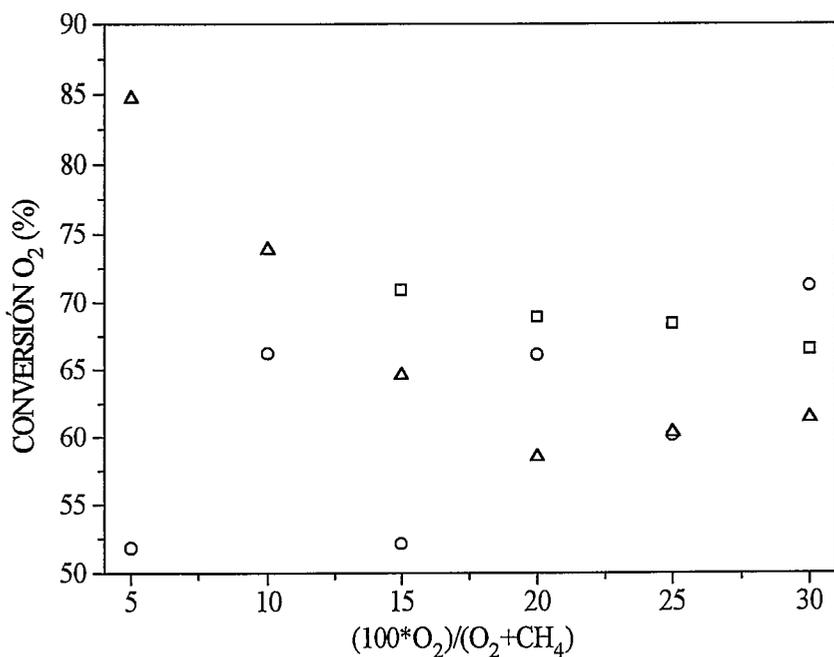


Figura VII.4. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.3.

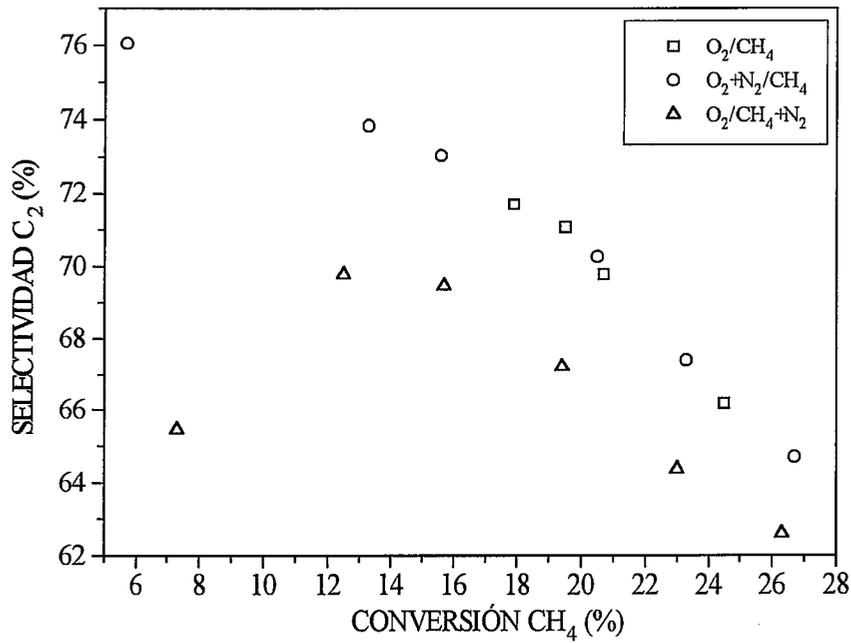


Figura VII.5. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. RMCC, N₂/O₂= 2.55, T_N= 690 °C, F= 500 cm³/min.

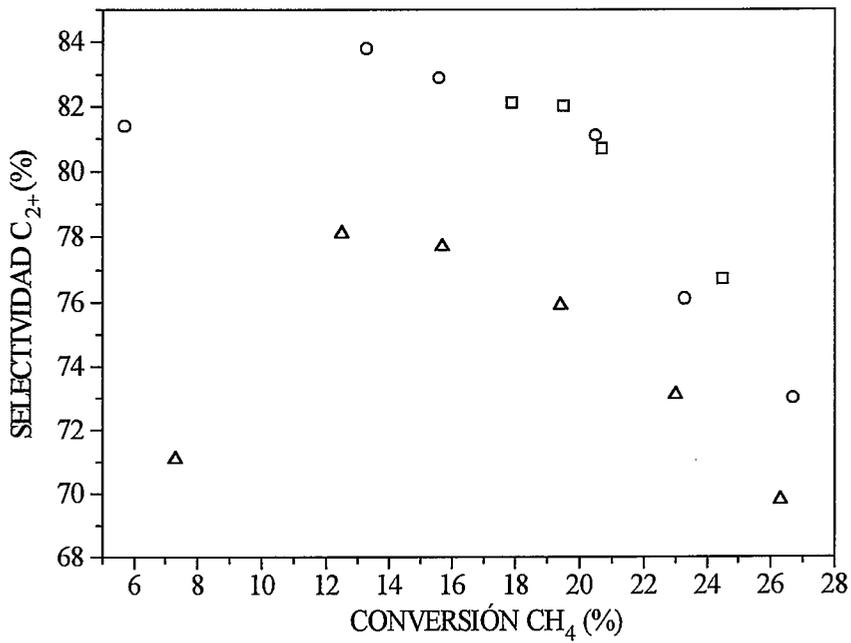


Figura VII.6. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.3.

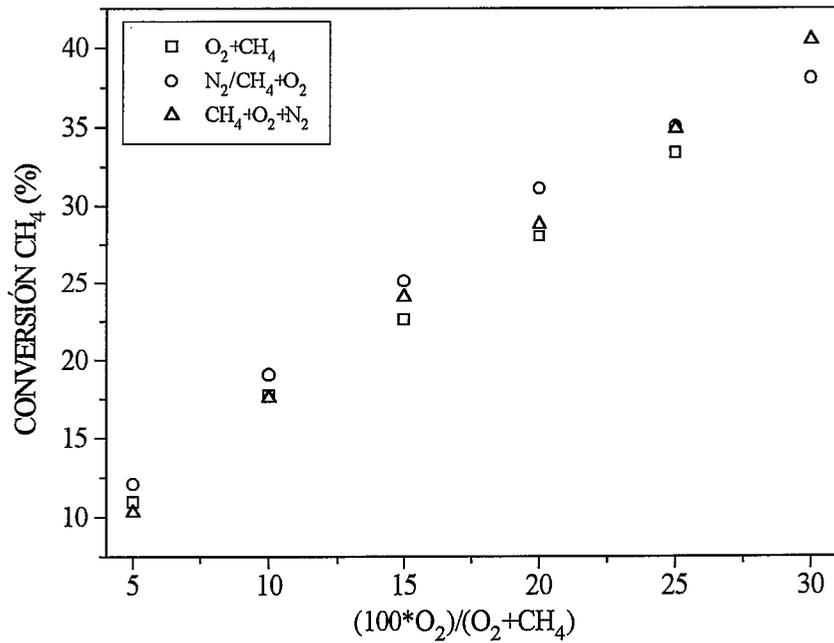


Figura VII.7. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. RCPC, N₂/O₂= 2.55, T_N= 690 °C, F= 500 cm³/min.

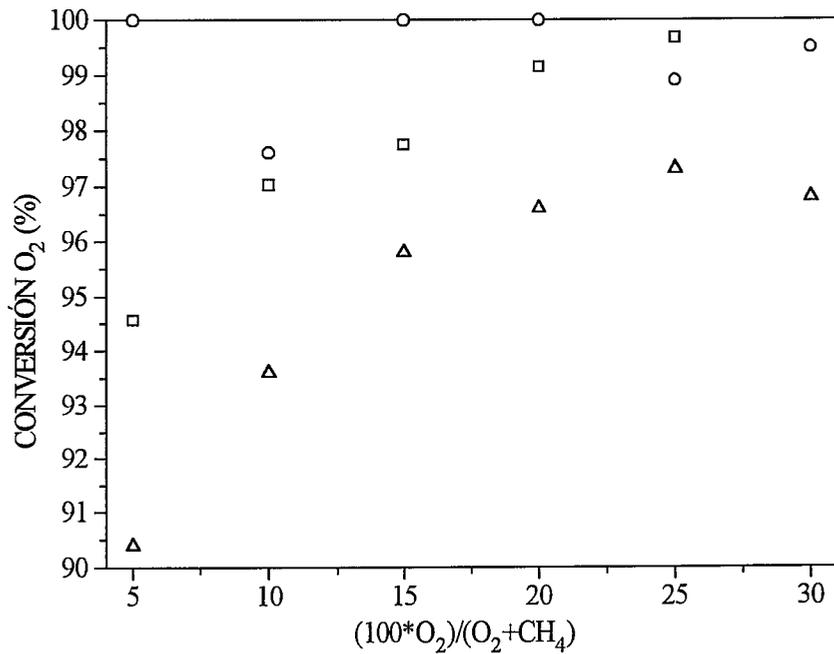


Figura VII.8. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.7.

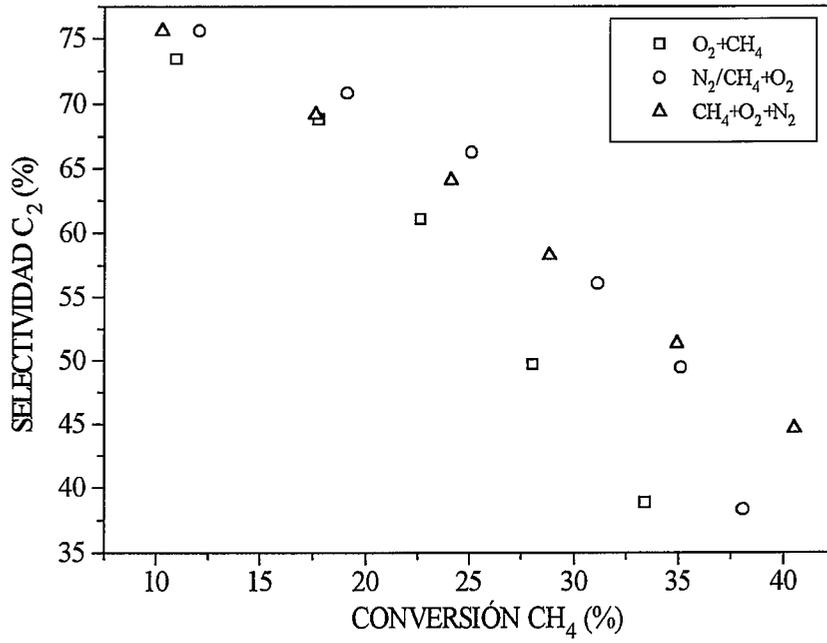


Figura VII.9. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. RCPC, N₂/O₂= 2.55, T_N= 690 °C, F= 500 cm³/min.

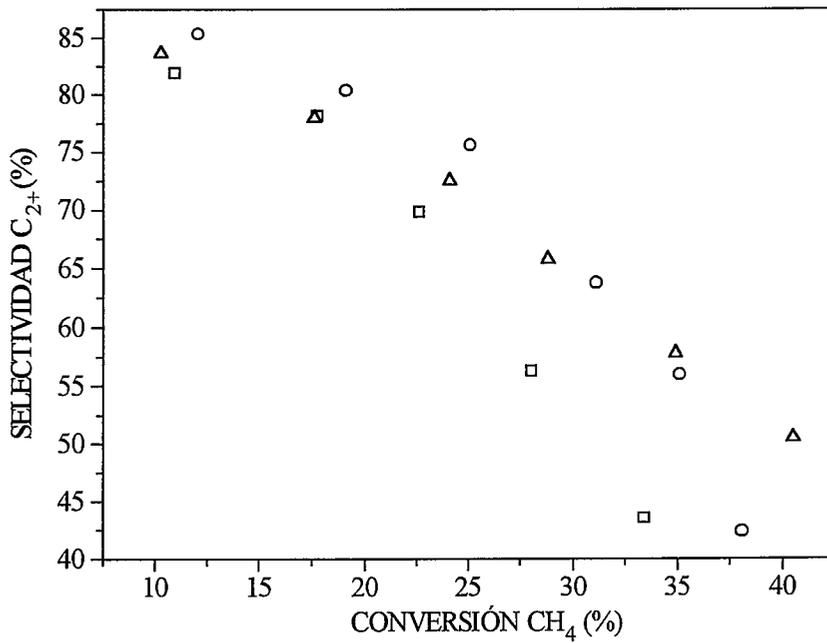


Figura VII.10. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.9.

curva de selectividad-conversión " O_2+CH_4 " queda por debajo de las otras dos (figuras VII.9 y VII.10).

En las figuras VII.11 a VII.14 se muestran los resultados obtenidos con el reactor RMDC, esto es, utilizando una membrana con permeación no uniforme o diferenciada. Esta fue la membrana M3 que en el capítulo anterior se denominó fuertemente no uniforme. Como puede verse, las conversiones de CH_4 y de O_2 (figuras VII.11 y VII.12) son elevadas para los correspondientes valores de $(100 \cdot O_2)/(O_2+CH_4)$, propias de un reactor de pared no uniforme. No parece existir una tendencia clara al pasar de un experimento a otro. Es preciso buscar las diferencias en las curvas de selectividad-conversión (figuras VII.13 y VII.14). La curva de la figura VII.14 sin dilución, " O_2/CH_4 ", tiene la misma forma que las curvas vistas antes (en el capítulo VI) con flujos totales mayores de $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ para las configuraciones en las que la conversión de O_2 era alta. En cualquiera de las otras tres curvas, obtenidas con dilución, se evita la caída final en la selectividad que se observa en el experimento sin dilución para conversiones de más del 27 %. Por otra parte, a bajas conversiones todas las curvas obtenidas con dilución muestran una menor variación de la pendiente que la curva sin dilución. Esto corrobora, de una manera directa, la explicación que se dio en el capítulo V sobre la forma de esta curva (sin dilución), relacionando los bajos valores de selectividad a bajas conversiones con la contribución de las reacciones no selectivas sobre la membrana. Al igual que en los RMCC, la dilución con N_2 tiene mayor efecto sobre la selectividad si éste permea junto con el O_2 .

En conclusión, en el reactor de membrana con permeabilidad no uniforme (RMDC) la dilución tiene un fuerte efecto de mejora en lo que se refiere a la selectividad a C_{2+} para un valor dado de conversión de CH_4 , lo que no sucedía en el reactor normal de membrana (RMCC). En el capítulo anterior se acotó la zona de funcionamiento óptimo del reactor RMDC entre el 18 y el 27 % de conversión de CH_4 . Con el uso de dilución esta zona se amplía hasta el 40 % de conversión de CH_4 , e incluso al aumentar el flujo total de 500 a $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ el reactor mejora su funcionamiento (figura VII.14, curva " O_2+N_2/CH_4 500" frente a la curva " O_2+N_2/CH_4 700"). Esta ampliación ocurre porque, en el reactor de membrana no uniforme al superar una determinada velocidad de reacción del CH_4 (en mol/s convertidos de CH_4 para el conjunto del reactor), la cantidad de O_2 que penetra por el primer cuartel de la pared de la membrana asemeja el comportamiento de este reactor al de uno convencional, en el que se favorecen las reacciones de combustión del CH_4 en vez de las de acoplamiento. Al diluir con N_2 y disminuir las presiones parciales de CH_4 y de O_2 , justo donde hay más reacción (ya que el N_2 y el O_2 se alimentan juntos), se consigue mejorar el comportamiento del reactor RMDC a conversiones elevadas.

A fin de comparar el efecto de la dilución para las diferentes configuraciones, en las figuras VII.15 a VII.18 se representan los resultados obtenidos con los reactores RMCC, RMDC y RCPC, con y sin dilución. En los dos reactores de membrana el N_2 y el O_2 permeaban juntos a través de la membrana.

Las conversiones de CH_4 (figura VII.15) son algo mayores en los casos en que se diluye: el aumento en la selectividad (al menos en los reactores RMDC y RCPC, ver la figura VII.18) se traduce en un aumento en la conversión, dado que la conversión de O_2 obtenida en estos reactores es casi total. Siguiendo la tendencia general, el reactor normal de membrana (RMCC) convierte menos CH_4 y menos O_2 que las otras dos configuraciones.

Como ya se ha visto, con estos flujos tan altos ($500-700 \text{ cm}^3/\text{min}$) la dilución no supone ninguna mejora en el funcionamiento del reactor normal de membrana (RMCC). A bajas conversiones de CH_4 , en una banda muy estrecha entre el 10 y el 15 %, los resultados con dilución del reactor convencional (RCPC) igualan a los del reactor normal de membrana. Sin embargo, los resultados del reactor de membrana no uniforme (RMDC) con dilución se acercan a la línea de conversión más selectividad igual a 100 sólo a conversiones de más del 20 %. Hay que tener en cuenta que en este caso las conversiones menores han sido obtenidas con flujos más bien bajos, comparados con los del reactor RMCC. Es a conversiones altas de CH_4 donde se nota más el beneficio de la dilución, para cada uno de los reactores RMDC y RCPC, y donde se pone de manifiesto la ventaja del primer reactor sobre el segundo. Así, para una conversión de CH_4 del 40 % la selectividad a C_{2+} del reactor RMDC es 10 puntos porcentuales mayor que la del reactor convencional (RCPC).

Como conclusión de este apartado se podría decir que la dilución, por una parte, disminuye el tiempo de residencia del O_2 en la membrana o en sus inmediaciones, con lo que se puede conseguir una mejora de la selectividad a hidrocarburos en la zona de bajas conversiones de CH_4 . Esta mejora puede no ser apreciable en aquellos casos en que la influencia catalítica de la membrana haya sido ya minimizada (por ejemplo, en el RMCC a flujos totales altos). Por otra parte, en la zona de conversiones medias-altas de CH_4 , tanto para el reactor RMDC como para el RCPC, la dilución con N_2 tiene un efecto beneficioso más acusado al disminuir la formación de puntos calientes.

La dilución en los experimentos realizados ha sido moderada, por lo que no se pone de manifiesto todo el efecto que ésta puede tener en los resultados (tal como en el trabajo de Otsuka (1987) en el que el rendimiento se doblaba al ser el inerte el 90 % de la

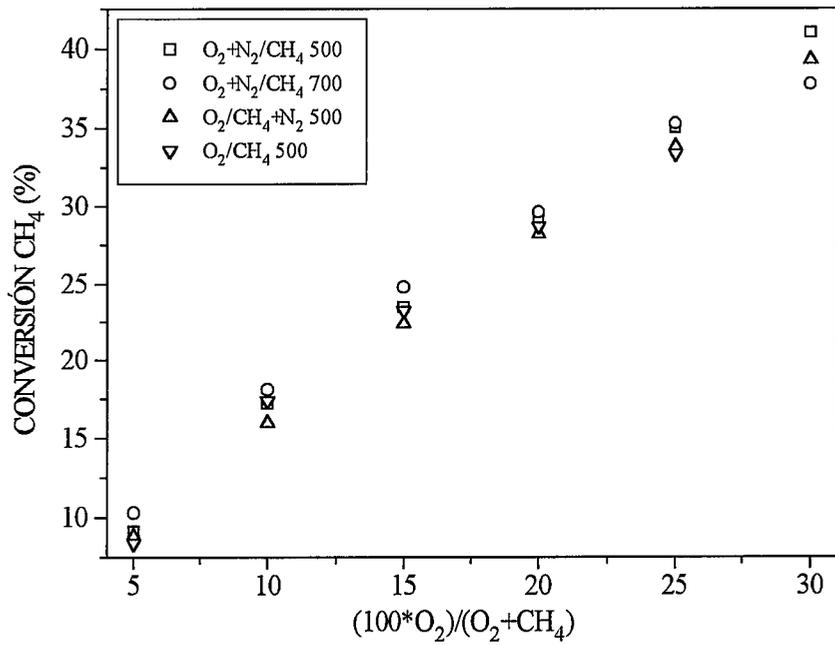


Figura VII.11. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. RMDC, N₂/O₂= 2.55, T_N= 690 °C.

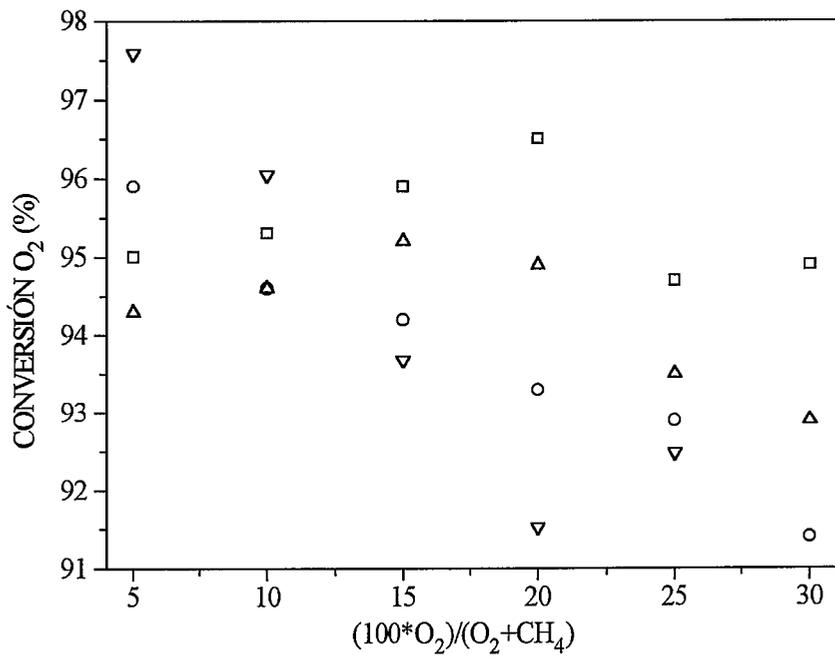


Figura VII.12. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.11.

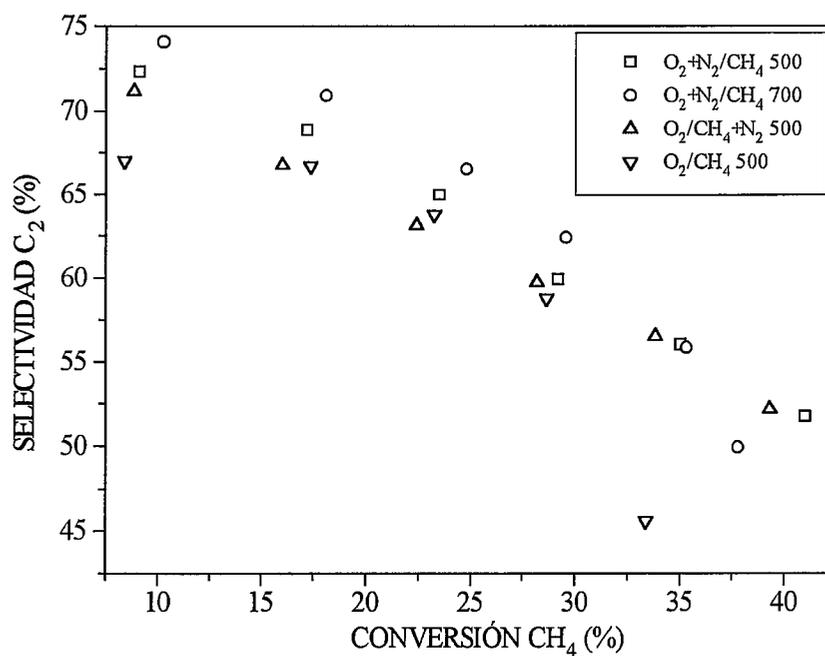


Figura VII.13. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. RMDC, N₂/O₂= 2.55, T_N= 690 °C.

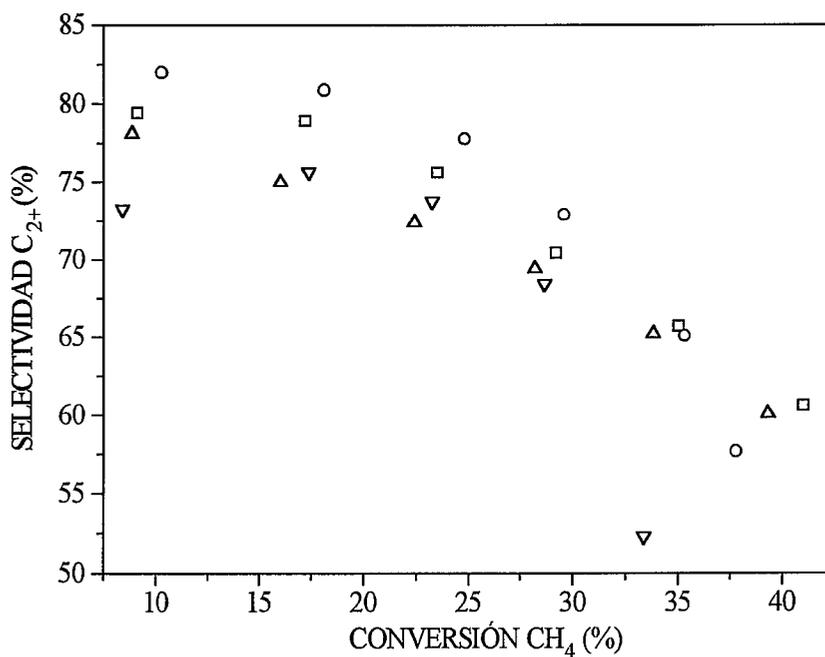


Figura VII.14. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.13.

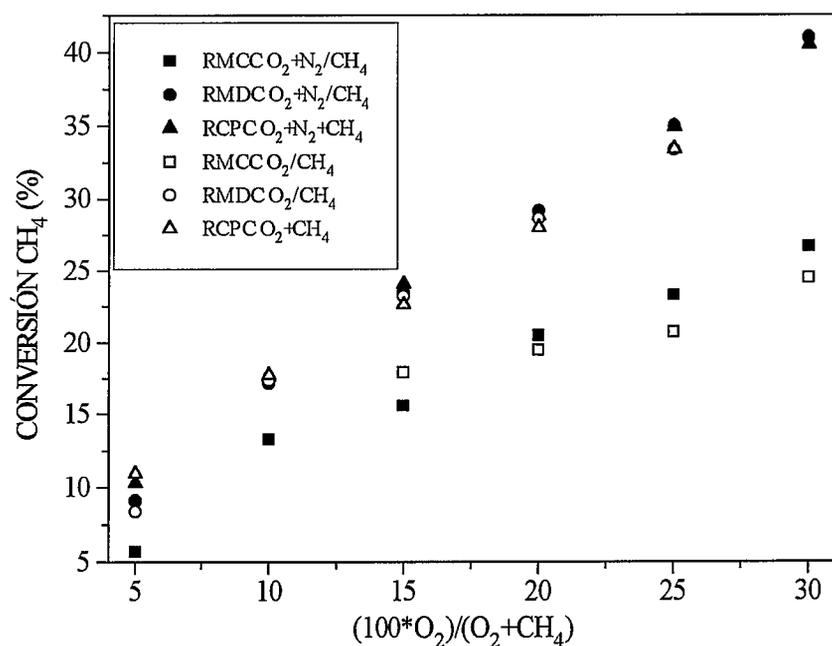


Figura VII.15. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Comparación entre los reactores RMCC, RMDC y RCPC, sin dilución y con dilución ($N_2/O_2 = 2.55$). $T_N = 690$ °C, $F = 500$ cm³/min.

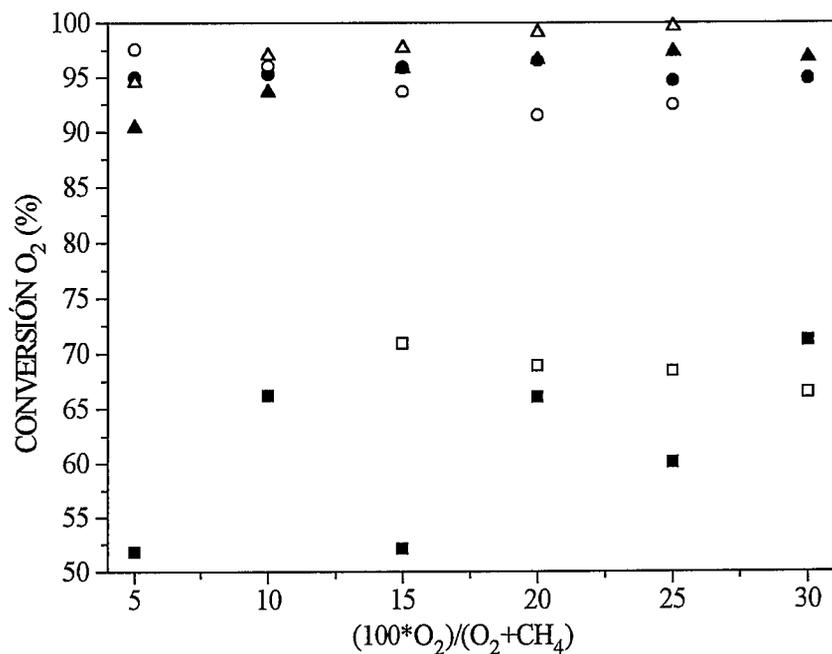


Figura VII.16. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.15.

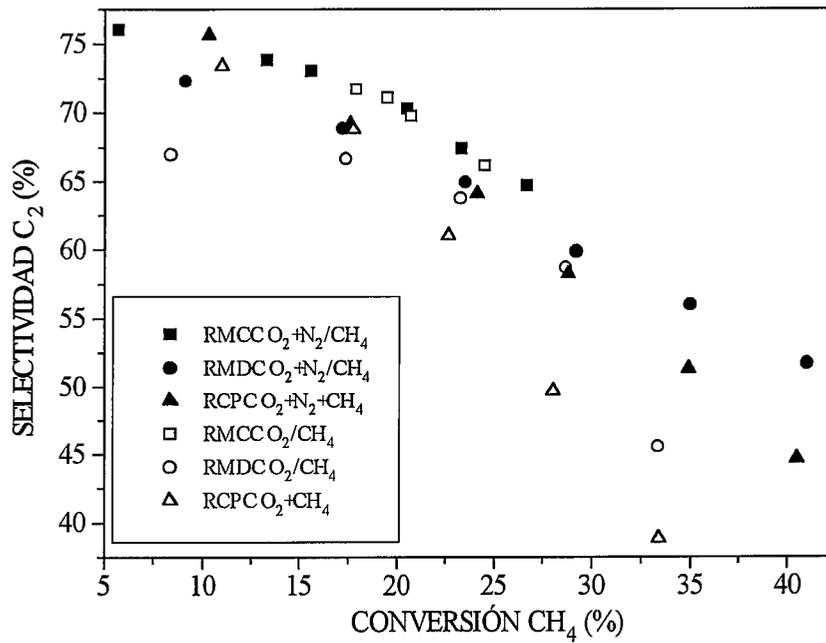


Figura VII.17. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Comparación entre los reactores RMCC, RMDC y RCPC, sin dilución y con dilución (N₂/O₂= 2.55). T_N= 690 °C, F= 500 cm³/min.

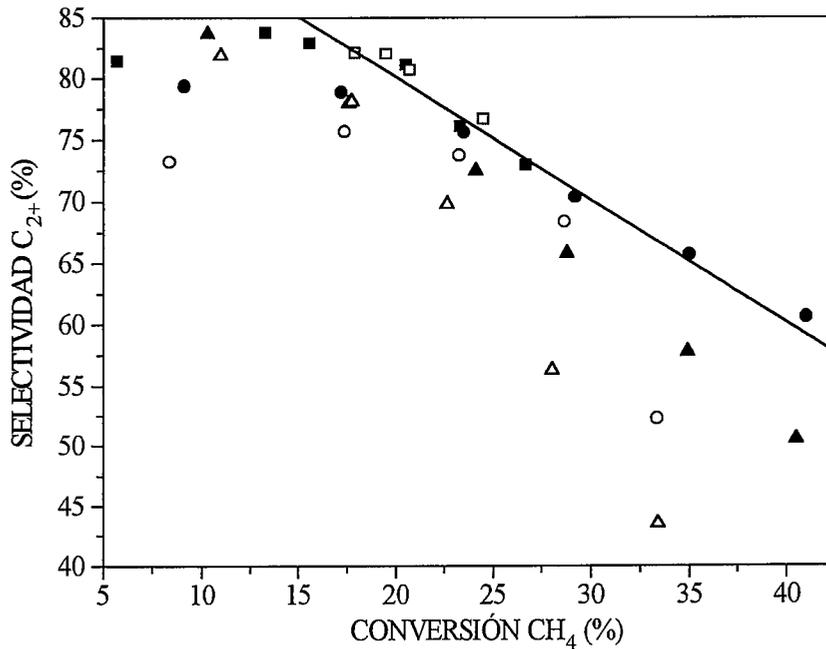


Figura VII.18. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.17.

alimentación), pero lo que sí ha quedado claro es que el reactor de membrana es sensible a la influencia de la dilución con inerte, lo cual sería interesante de cara a una aplicación industrial al proceso de A.O.M. que incorporase el aire como agente oxidante.

Para finalizar, la dilución con N_2 logra ampliar la zona de proximidad a la línea de conversión más selectividad igual a 100 del reactor de pared no uniforme hasta el 40 % de conversión de CH_4 , si bien esto ya fue obtenido sin dilución utilizando un reactor mixto RM2C, como se mostró en el capítulo VI.

VII.3. Dilución con CO_2 .

De los trabajos de otros autores comentados al inicio de este capítulo se puede concluir que los efectos de la dilución con CO_2 son los siguientes:

- (1) Envenena parcialmente el catalizador para la reacción de A.O.M.
- (2) Aumenta la energía de activación para la conversión del CH_4 .
- (3) Estabiliza al Li en el catalizador evitando la formación del volátil LiOH.
- (4) A temperaturas moderadas o bajas se puede producir un aumento de la selectividad a hidrocarburos al decrecer las reacciones secundarias entre los CH_3 .

Los efectos (1) y (2) pueden verse en las figuras VII.19 a VII.21, cuyos experimentos han sido realizados una relación $CO_2/O_2 = 2.55$ (el mismo valor de relación N_2/O_2 se utilizó en los experimentos con N_2), lo que representa una cantidad muy grande de CO_2 frente a la que se va a formar en la reacción. Estos experimentos (tabla VII.2) se llevaron a cabo a la temperatura nominal de 690 °C, con un flujo total de 500 cm^3/min y con los reactores de pared no uniforme (RMDC) y convencional (RCPC).

Tabla VII.2. Comparación entre experimentos con dilución de CO_2 ($CO_2/O_2 = 2.55$) y con dilución de N_2 ($N_2/O_2 = 2.55$). $T_N = 690$ °C.

Reactor	Flujo (cm^3/min)	W (g)	Diluyente	Figuras	Curva
RMDC	500	4.68	CO_2	VII.19-21	O_2+CO_2/CH_4
RCPC	500	4.68	CO_2	VII.19-21	$O_2+CO_2+CH_4$
RMDC	500	4.84	N_2	VII.19-21	O_2+N_2/CH_4
RCPC	500	4.84	N_2	VII.19-21	$O_2+N_2+CH_4$

Si se comparan las conversiones de CH_4 y de O_2 obtenidas diluyendo con inerte (N_2) y diluyendo con CO_2 las diferencias son muy claras. Tanto en el reactor de membrana como en el convencional las conversiones de CH_4 llegan a ser hasta 25 puntos porcentuales menores y las de O_2 hasta 70 (figuras VII.19 y VII.20, respectivamente). La cantidad de CO_2 utilizada en estos experimentos es muy alta (entre el 11 y el 43 % en la alimentación), con lo que los dos primeros efectos que se señalaban al comienzo del apartado son determinantes. La alteración causada en la superficie del catalizador es tal que incluso las selectividades son peores (figura VII.21).

Se llevó a cabo otro experimento con menores cantidades de CO_2 , más próximas a las de otros estudios de la bibliografía. Para esto se utilizó un reactor normal cilíndrico de membrana (RMCC), con flujo de $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ y con una relación CH_4/O_2 de 4. El CO_2 siempre se alimentaba con el O_2 , para asegurar su distribución a lo largo del lecho de catalizador y para que el proceso se beneficie del aumento de la velocidad del O_2 al atravesar la membrana. En la figura VII.22 se muestran los resultados obtenidos a la temperatura de $690 \text{ }^\circ\text{C}$ y con valores en porcentaje de CO_2 , sobre el total de gas alimentado, entre 0 y 20. En dicha figura la conversión de CH_4 pasa por un ligero máximo que, junto con los correspondientes valores de selectividad, se traduce en un máximo en el rendimiento a hidrocarburos para valores de $(100 \cdot \text{CO}_2)/(\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4)$ comprendidos entre el 2 y el 5, lo que concuerda con los resultados de Korf y cols. (1988) descritos en la introducción a este capítulo.

VII.4. Dilución con H_2O .

En el caso del reactor de membrana la idea de utilizar H_2O como diluyente estaría fundada en disminuir el tiempo de residencia del O_2 en la membrana, tal como lo hacía el N_2 , con un producto de fácil eliminación (por condensación) a la salida del reactor, además de aprovecharse de los beneficios que aporta tal dilución y que se han visto en el apartado VII.2.

Para utilizar el H_2O como diluyente se recurrió a un saturador de borboteo calentado por un baño isoterma. El O_2 borboteaba a través del H_2O y, una vez saturado, se alimentaba al reactor, siempre hacia el lado de la membrana, por una línea calorifugada con resistencias de acompañamiento para impedir condensaciones.

En la tabla VII.3 se presentan los primeros resultados obtenidos con este diluyente en un reactor normal de membrana cilíndrico (RMCC), a la temperatura de $690 \text{ }^\circ\text{C}$, con flujo de CH_4 y O_2 constante de $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ y con una relación CH_4/O_2 de 3. La membrana utilizada esta vez no fue sometida a la etapa de impregnación con Li_2CO_3 y su

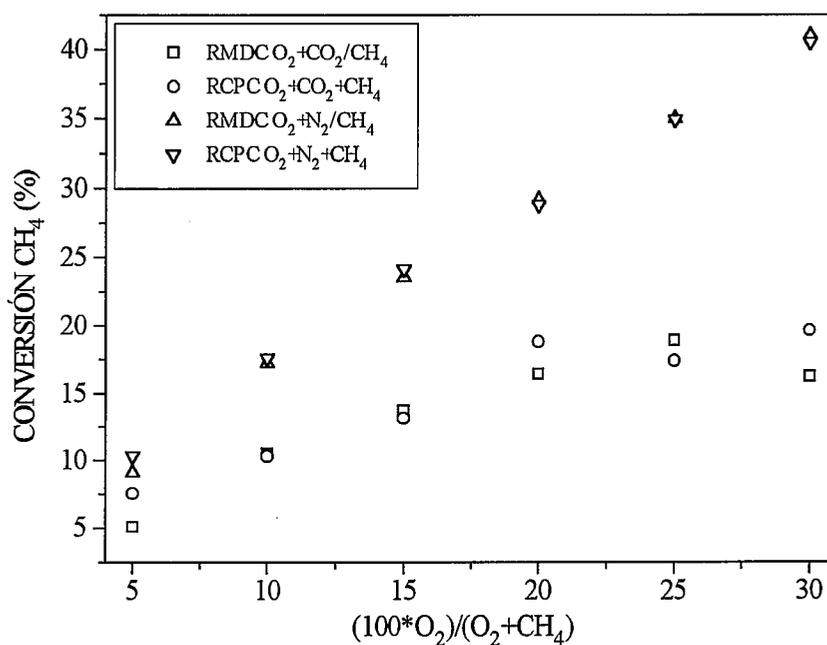


Figura VII.19. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. RMDC vs. RCPC. $CO_2/O_2 = 2.55$, $F = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N = 690 \text{ }^\circ\text{C}$.

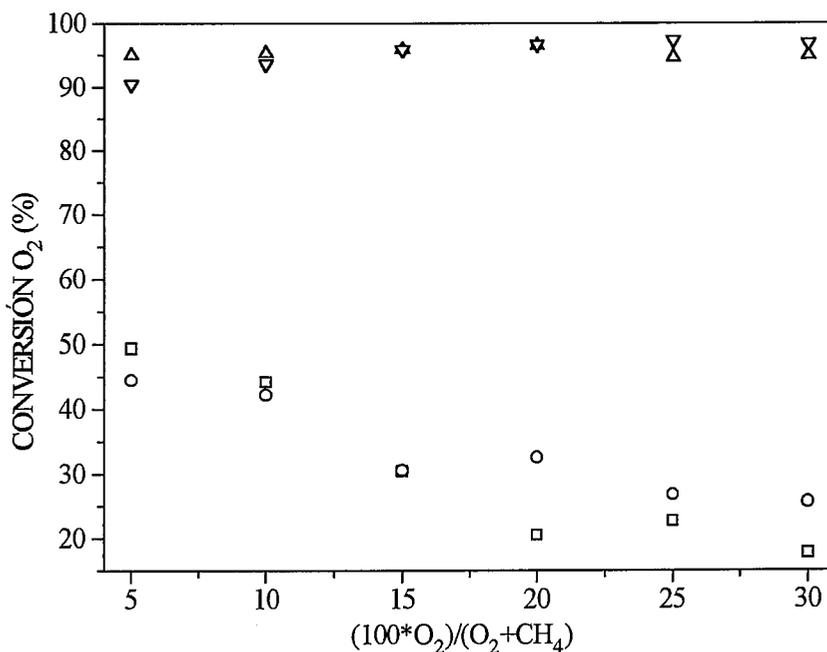


Figura VII.20. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.19.

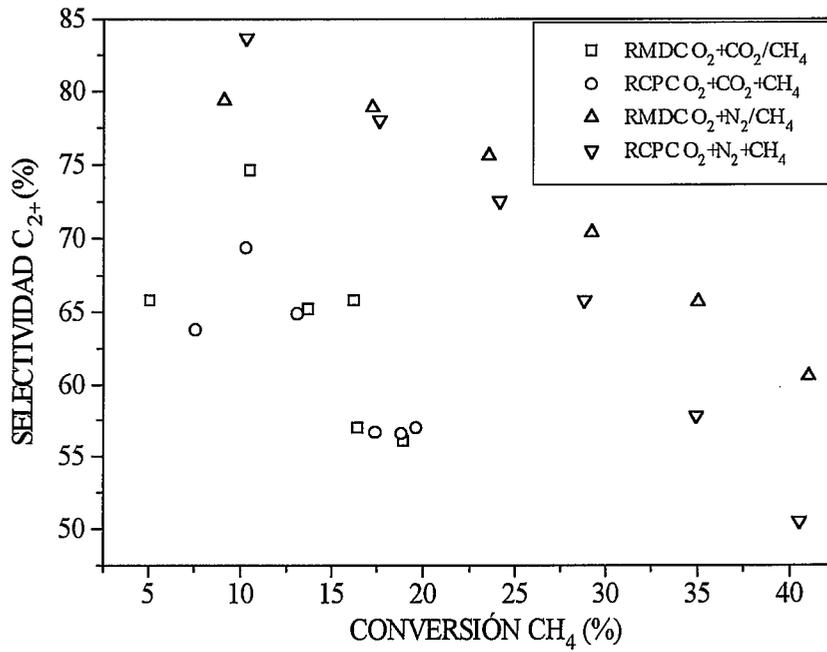


Figura VII.21. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. RMDC vs. RCPC. CO₂/O₂= 2.55, F= 500 cm³/min, T_N= 690 °C.

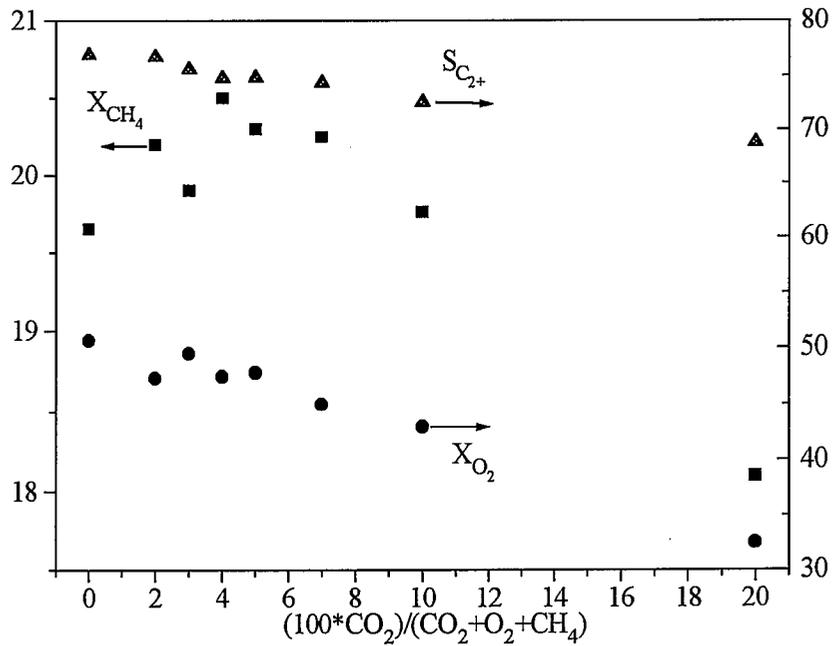


Figura VII.22. Conversiones de CH₄ y de O₂ y selectividad a C₂₊ frente a (100*CO₂)/(CO₂+ O₂+CH₄). RMCC, CH₄/O₂= 4, F= 350 cm³/min, T_N= 690 °C.

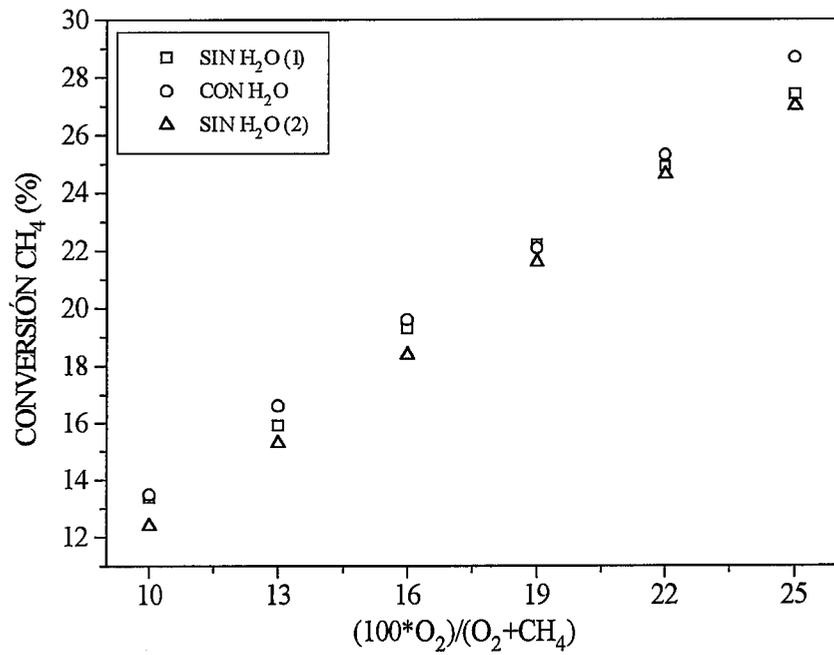


Figura VII.23. Conversión de CH₄ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Dilución con H₂O, temperatura del saturador = 80 °C, RMCC, T_N = 690 °C, F = 150 cm³/min.

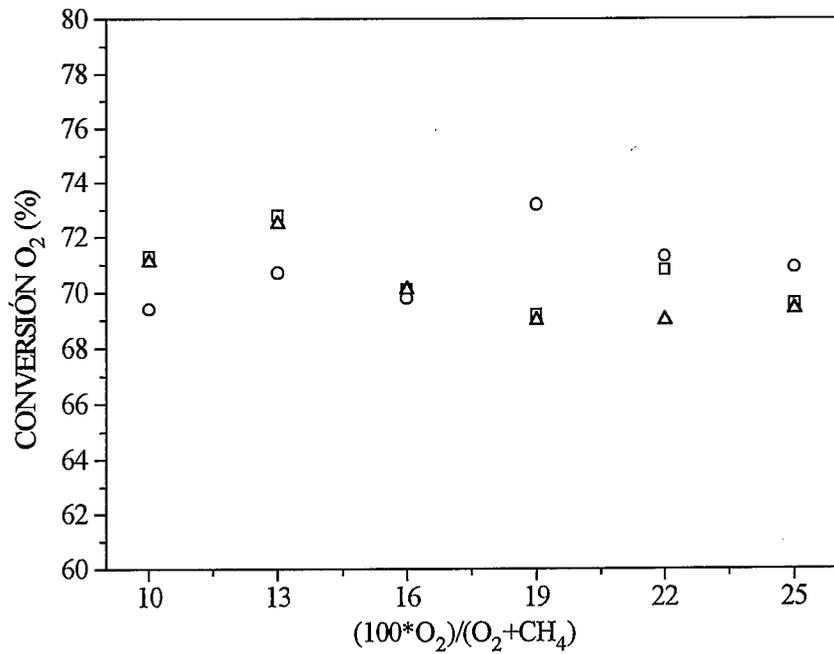


Figura VII.24. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.23.

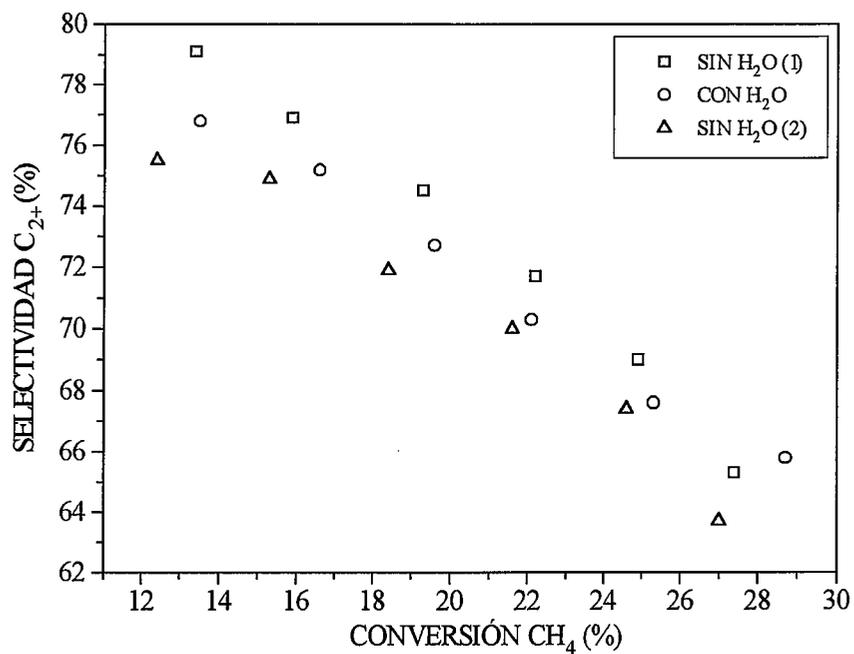


Figura VII.25. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Dilución con H₂O, temperatura del saturador= 80 °C, RMCC, T_N= 690 °C, F= 150 cm³/min.

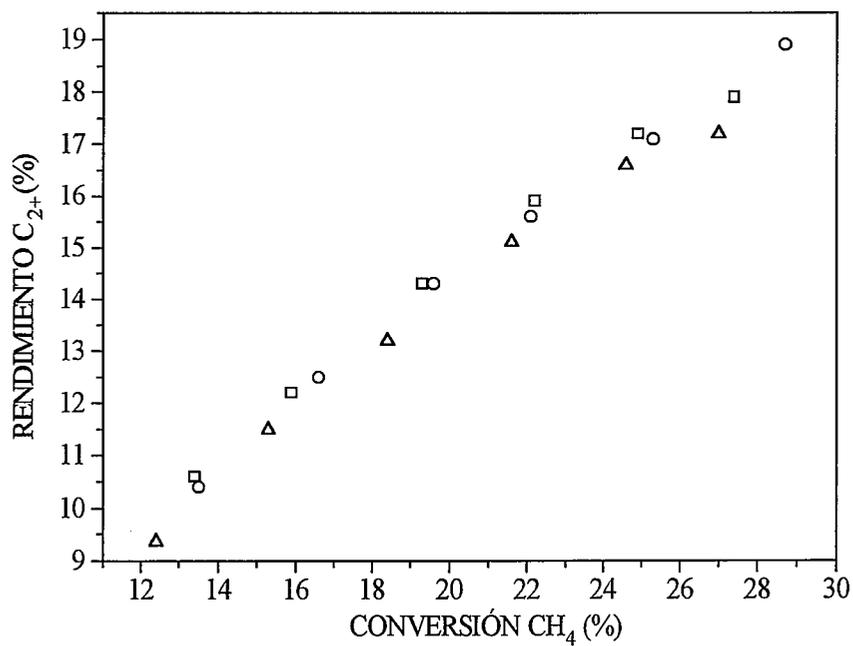


Figura VII.26. Rendimiento a C₂₊ frente a conversión de CH₄. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VII.25.

calcineración a 800 °C se prolongó hasta 72 horas para que fuera lo más estable posible durante el experimento, puesto que, como ya se ha dicho, el H₂O puede ocasionar la pérdida de Li en forma del volátil LiOH.

Tabla VII.3. Dilución con H₂O en el reactor RMCC. T_N= 690 °C, F_{CH₄+O₂}= 350 cm³/min, CH₄/O₂= 4.

T (°C) (i)	P _{VAP} H ₂ O (kPa)	X _{CH₄} (%)	X _{O₂} (%)	S _{C₂+} (%)	R _{C₂+} (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
- (ii)	-	18.5	34.0	76.8	14.2	1.11
25	3.17	18.8	34.0	77.3	14.5	1.13
40	7.38	19.0	33.2	77.4	14.7	1.14
50	12.3	19.1	32.8	77.2	14.7	1.17
60	19.9	19.1	33.1	77.2	14.7	1.18
70	31.2	19.3	33.3	77.2	14.9	1.17
80	47.4	19.8	32.4	76.9	15.2	1.23
- (iii)	-	19.7	37.2	75.5	14.9	1.23

(i) Temperatura del baño en el que estaba situado el saturador.

(ii) Sin H₂O al comienzo del experimento.

(iii) Sin H₂O al final del experimento después de 7 horas de reacción.

Los resultados de la tabla VII.3 están ordenados de menor a mayor temperatura del baño (excepto el primero y el último), pero también en el orden cronológico en que fueron obtenidos, es decir, los experimentos inicial y final están realizados en iguales condiciones: sin dilución. Al aumentar el contenido en agua de la corriente de O₂ la conversión de CH₄ crece un poco, desde 18.5 hasta 19.8, mientras que la selectividad apenas se altera. Sin embargo, esta variación es similar a la encontrada entre el primer y el último experimento, ambos sin dilución con H₂O, por lo que no parece existir una influencia clara del vapor de agua como diluyente y cabe pensar en sus efectos permanentes sobre el catalizador. De todas formas, comparando los dos últimos puntos de la tabla con el punto obtenido con mayor cantidad de H₂O (80 °C en el saturador), parece que se confirma la tendencia de una ligera mejoría en los resultados, en la línea de lo que observaron Kimble y Kolts (1986) con el catalizador Li/MgO. En cuanto al aumento de la deshidrogenación del C₂H₆, también apreciada por estos autores, la última columna de la tabla VII.3 confirma una ligera tendencia en el aumento de la relación C₂H₄/C₂H₆.

En definitiva, parecen ser de igual magnitud los efectos de la influencia del estado no estacionario del catalizador y de la dilución con H_2O . Como este experimento no resultó concluyente se diseñó otro nuevo, cuyos resultados se muestran en las figuras VII.23 a VII.26. En este caso también se utilizó un reactor normal de membrana cilíndrico (RMCC) con una membrana sin Li, como la de antes, a la temperatura de 690°C y con un flujo de CH_4 y O_2 de $150\text{ cm}^3/\text{min}$. La temperatura del saturador fue de 80°C (la máxima del experimento anterior) y el gas que se saturaba de vapor de agua era el O_2 , que siempre entraba en el reactor por la parte de la membrana.

El experimento en cuestión constaba de tres etapas: una sin H_2O , otra con H_2O y una última de nuevo sin H_2O , en este orden cronológico. En cada una de las tres etapas se varió de igual forma el valor de CH_4/O_2 para obtener diferentes valores de conversión y selectividad. El objetivo de este experimento era discriminar el efecto sobre la curva de selectividad-conversión correspondiente a la influencia de la dilución con H_2O entre otras dos curvas obtenidas sin dilución, correspondientes a las variaciones en el catalizador. Si se comparan las dos primeras curvas de la gráfica VII.23, la conversión de CH_4 es mayor cuando se utiliza dilución, pero la de la tercera etapa del experimento, al eliminar la dilución, está por debajo de las otras dos, como si el catalizador se hubiera desactivado. Las conversiones de O_2 (figura VII.24) son similares en las tres etapas. Si se analizan las curvas de selectividad-conversión (figura VII.25) se puede concluir que ha habido desactivación, ya que la tercera curva (sin dilución con H_2O) está por debajo de la primera curva sin dilución.

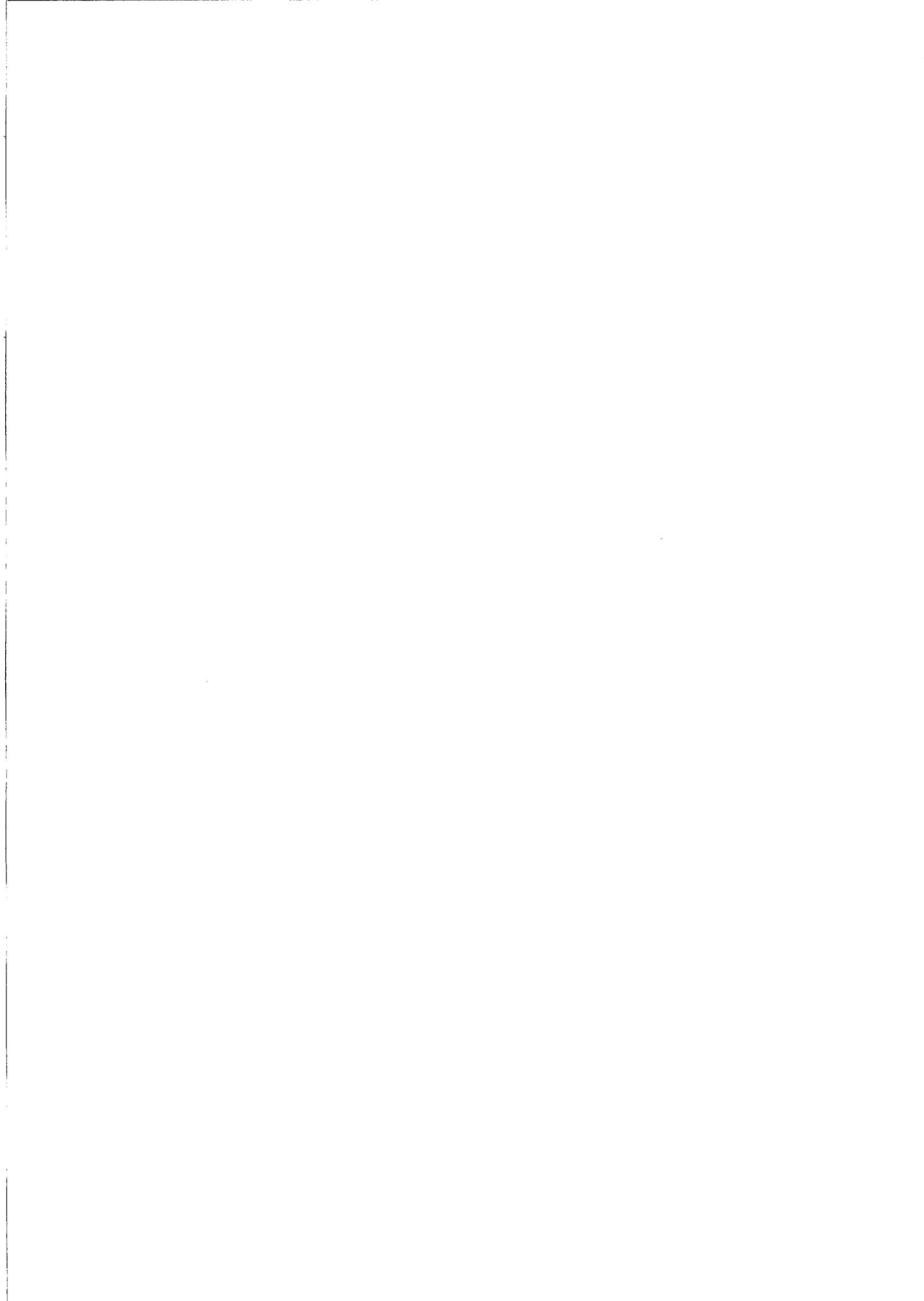
El efecto que el H_2O tiene en el catalizador Li/MgO ya se ha visto en el apartado VII.1 del presente capítulo al comentar el diagrama de Korf y cols. (1988) de la figura VII.1. El propio vapor generado en la reacción hace que el catalizador se desactive por formación del volátil LiOH a partir del Li_2O . La adición suplementaria de vapor de agua aumenta la magnitud de la desactivación por pérdida de centros activos. Por otra parte, la cantidad de vapor alimentado junto con el O_2 es menor que la de N_2 utilizada en los experimentos realizados con diluyente inerte, por lo que su influencia en el tiempo de residencia del O_2 no es suficiente como para superar los efectos adversos anteriores.

Como conclusión de este capítulo se destaca que la dilución con inerte (He o N_2) tiene una influencia positiva en el funcionamiento del reactor de membrana. En concreto, en el caso del reactor de pared no uniforme (RMDC) se amplía la zona de buen funcionamiento hasta el 40 % de conversión de CH_4 . En cuanto a la utilización de CO_2 ó H_2O , parece que la propia evolución con el tiempo del catalizador Li/MgO enmascara las posibles mejoras que cabría esperar.

CAPÍTULO VIII.

MODELADO DEL REACTOR DE MEMBRANA.

VIII.1. Introducción. VIII.2. Modelo de un reactor de membrana con pared no catalítica utilizado para la reacción de A.O.M. VIII.3. El reactor convencional frente al reactor de membrana inerte. VIII.4. El reactor de membrana inerte frente al reactor de membrana catalítica. VIII.5. Efecto de la variación de la membrana en el comportamiento del reactor.



VIII. MODELADO DEL REACTOR DE MEMBRANA.

VIII.1. Introducción.

Después de ver los resultados experimentales del proceso de acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.), en esta parte se presentan los resultados del modelado con el cual se reprodujeron algunas de las tendencias más interesantes observadas en el laboratorio. Se habla de la reproducción de tendencias y no de resultados, puesto que la cinética utilizada para llevar a cabo este modelado no corresponde al catalizador Li/MgO.

En la bibliografía pueden hallarse cinéticas de dos tipos: aquéllas que están obtenidas a partir de mecanismos que implican especies que aparecen en la corriente de salida del reactor (CH_4 , O_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_x y C_{3+}), y aquellas otras en las que en el mecanismo propuesto aparecen especies intermedias (que suelen ser radicales libres) que no se pueden detectar a la salida del reactor. En esta última categoría se sitúan los trabajos de Labinger y Ott (1987) con el catalizador Mn/MgO; y de Amorebieta y Colussi (1988), Aparicio y cols. (1991), Tung y Lobban (1992) y Bhumkar y Lobban (1992), los cuatro con el catalizador Li/MgO. En el trabajo de Labinger y Ott (1987) hay buena concordancia entre los resultados del modelo y los resultados experimentales, pero no se presenta en la publicación información suficiente como para poder aplicar dicho modelo. En los otros cuatro trabajos sólo se considera la formación de dos especies: una de combustión y otra de acoplamiento.

En lo que toca al otro tipo de cinéticas, a las que consideran en sus mecanismos especies estables, la forma más simple, que considera cuatro especies (CH_4 , O_2 , C_2 y CO_x), dos de ellas agrupadas ("lumps"), y sólo dos reacciones una de oxidación a CO_x y sólo otra de acoplamiento a C_2 , está representada por los trabajos de Miró y cols. (1990a, b) para el catalizador Na/NiTiO₃, entre 750 y 800 °C. Esta cinética fue utilizada por Santamaría y cols. (1991) para simular el comportamiento de un reactor convencional, con buena concordancia con los resultados experimentales, y por Santamaría y cols. (1992) para simular el comportamiento de un reactor de alimentación distribuida. Mirodatos y cols. (1988) plantean un mecanismo para el catalizador Li/MgO en el que hay formación de CO_x a partir de CH_4 y C_2H_6 , y de C_2H_4 y C_{3+} a partir de C_2H_6 ; el inconveniente más serio para poder aplicar este modelo es que los datos experimentales de las reacciones de CH_4 se obtuvieron en el intervalo de temperatura que va de 627 a 777 °C, y los correspondientes a las reacciones del C_2H_6 para temperaturas de 497-647 °C. Hinsén y cols. (1984), para el catalizador PbO/SiO₂ y a temperaturas

entre 650 y 700 °C, establecen la formación de CO_x y C_2H_6 partir de CH_4 , de C_2H_4 a partir de C_2H_6 , y de CO_2 a partir de C_2H_4 . Por último, Baerns (1993) propone un mecanismo para el catalizador $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ con datos obtenidos en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas que van de 700 a 860 °C, en él que se contempla la formación de CO , CO_2 y C_2H_6 a partir de CH_4 ; de CO , CO_2 y C_2H_4 a partir de C_2H_6 ; y de CO y CO_2 a partir de C_2H_4 .

De todas las cinéticas anteriores sólo las de Hinsén y cols. (1984) y la de Baerns (1993) presentan producciones separadas de C_2H_6 y C_2H_4 , ya que la de Mirodatos y cols. (1986) ofrece los datos de las reacciones del C_2H_6 a temperaturas inferiores a las que obtuvieron los resultados para las reacciones del CH_4 . Para la simulación del reactor de membrana en lo referente a la reacción sobre el catalizador se utilizará la cinética de Hinsén y cols. (1984). Aunque es una cinética simple, contiene el detalle suficiente, prediciéndose la formación de especies intermedias.

Cabe señalar que, aunque no se dispone de la cinética precisa para el catalizador en estudio, la utilización de un modelo suficientemente riguroso conduce a menudo a predicciones válidas de carácter general, aunque sea preciso utilizar cinéticas obtenidas para otro sistema catalítico o incluso cinéticas genéricas. Así, además del trabajo de Santamaría y cols. (1992), en el que se demuestra que la simulación de un reactor con 4 alimentaciones laterales da mejores resultados que la correspondiente a un reactor convencional con coalimentación de CH_4 y O_2 a la entrada del reactor, en la misma línea pueden citarse los trabajos de Reyes y cols. (1992, 1993a, b). En estos trabajos se muestra que el control de la concentración de O_2 en contacto con el catalizador, ya sea mediante la inyección controlada a lo largo del reactor o a través del diseño de partículas limitadas por difusión, ejerce un efecto beneficioso sobre los rendimientos obtenidos; en contrapartida, ambas estrategias requieren la utilización de reactores de mayor volumen y tiempos de residencia más largos que los requeridos cuando el CH_4 y el O_2 se coalimentan a la entrada del reactor.

Para realizar las simulaciones de este capítulo se han utilizado tres reactores distintos:

- (1) RC: Reactor Convencional.
- (2) RMI: Reactor de Membrana Inerte.
- (3) RMC: Reactor de Membrana cerámica Catalítica.

A continuación se presentan las ecuaciones que sirvieron para confeccionar el reactor de membrana catalítica (RMC), por simplificación de éste se puede llegar a los otros dos.

VIII.2. Modelo de un reactor de membrana con pared no catalítica utilizado para la reacción de A.O.M.

El flujo de O₂ a través de la membrana se expresa por medio de la ecuación VIII.1, que corresponde a la suma de los dos mecanismos (difusión Knudsen y flujo laminar) por los cuales puede tener lugar el flujo de permeación a través de una pared porosa como la que en este trabajo se ha utilizado (Monet y Vermeulen (1959)):

$$F_{O_2} = \frac{k \cdot D^2}{64 \cdot \mu \cdot L_m} \cdot (P_1^2 - P_2^2) \cdot \left(1 + \frac{83.36 \cdot \mu \cdot T}{P_m \cdot D \cdot M} \right) \quad (\text{VIII.1})$$

Donde los valores de $k = \varepsilon/\tau^2 = 0.4644 \cdot 10^{-2}$ (ε es la porosidad de la membrana y τ el factor de tortuosidad) y $D = 0.2642 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}^2$ (la difusividad) pueden encontrarse en el trabajo de Gonzalo (1994); μ y M son la viscosidad y el peso molecular del O₂; L_m la longitud de los poros, se ha tomado por tal el espesor de la membrana; P_1 , P_2 y P_m son, respectivamente, los valores de las presiones en el exterior y en el interior y de la presión media ($(P_1+P_2)/2$); T es la temperatura en °K.

Mientras que en el lado de la carcasa es razonable suponer una presión P_1 constante, P_2 en el interior varía con la posición. La presión que se establece en cada punto del reactor, debido a la pérdida de carga del lecho de catalizador se obtiene de la ecuación VIII.2, ecuación de Ergun.

$$\frac{dP_2}{dz} = \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_1)^2 \cdot \mu \cdot u}{(\Phi \cdot \varepsilon_1 \cdot d)^2} + \frac{1.75 \cdot (1 - \varepsilon_1) \cdot u^2 \cdot \rho_g}{\varepsilon_1^3 \cdot \Phi \cdot d} \quad (\text{VIII.2})$$

Donde z indica la posición en el lecho; ε_1 la porosidad del lecho, 0.59 (estimada para el catalizador Li/MgO con un tamaño de partícula de 0.25-0.5 mm); μ la viscosidad del gas que atraviesa el lecho; Φ la esfericidad de las partículas de catalizador, tomada como 0.8; ρ_g la densidad del gas que atraviesa el lecho; d el diámetro medio de las partículas de catalizador, 0.375 mm; y u la velocidad del gas a través del lecho.

En cuanto a las ecuaciones cinéticas utilizadas, se han tomado de tres fuentes: las correspondientes a la fase gas, de los trabajos de Lane y Wolf (1988a) y Kalenik y Wolf

(1992); las del catalizador, del trabajo de Hinsén y cols. (1984) para el catalizador PbO/SiO₂; y la cinética de la membrana se ha obtenido en el capítulo III. Por otra parte, en el caso del reactor RMC no se considera reacción en fase gas puesto que la cinética de la membrana se obtuvo en condiciones que comprenden la reacción sobre la membrana y la reacción en fase gas.

Las ecuaciones para la fase gas (Kalenik y Wolf (1992)) son las que siguen, una vez tenido en cuenta el volumen utilizado en los experimentos originales a fin de referir las velocidades de reacción a la unidad de volumen:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{C_2}}{dt} = & 53670 \cdot e^{-26100/T} C_{CH_4}^{1.04} C_{O_2}^{1.78} T^{2.82} \\ & + 14640 \cdot e^{-26200/T} C_{CH_4}^{1.16} C_{O_2}^{1.62} T^{2.78} \end{aligned} \quad (VIII.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CO_x}}{dt} = & 1.29 \cdot 10^9 \cdot e^{-36100/T} C_{CH_4}^{0.53} C_{O_2}^{3.7} T^{4.23} \\ & + 0.622 \cdot e^{-14900/T} C_{CH_4}^{-0.95} C_{O_2}^{1.33} T^{0.38} \end{aligned} \quad (VIII.4)$$

Donde C_{C₂} y C_{CO_x} son las concentraciones de C₂ y de CO_x, respectivamente, en mol/l; T la temperatura en °K; y t el tiempo en s.

Las reacciones consideradas en el modelo de Hinsén y cols. (1984) son las siguientes:



A estas reacciones van ligadas las ecuaciones de velocidad de reacción para CH₄, C₂H₆, C₂H₄ y CO₂:

$$\frac{dC_{CH_4}}{d(W_C / F)_{T,P}} = -k_1 C_{CH_4}^{m_1} C_{O_2}^{n_1} - k_2 C_{CH_4}^{m_2} C_{O_2}^{n_2} \quad (VIII.9)$$

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{d(W_C / F)_{T,P}} = k_2 C_{CH_4}^{m_2} C_{O_2}^{n_2} - k_3 C_{C_2H_6}^{m_3} C_{O_2}^{n_3} \quad (VIII.10)$$

$$\frac{dC_{C_2H_4}}{d(W_C / F)_{T,P}} = k_3 C_{C_2H_6}^{m_3} C_{O_2}^{n_3} - k_4 C_{C_2H_4}^{m_4} C_{O_2}^{n_4} \quad (VIII.11)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d(W_C / F)_{T,P}} = k_1 C_{CH_4}^{m_1} C_{O_2}^{n_1} + k_4 C_{C_2H_4}^{m_4} C_{O_2}^{n_4} \quad (VIII.12)$$

Estas velocidades de reacción son en $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$ y los parámetros m_i , n_i y k_i , para cada reacción, se indican en la tabla VIII.1 junto con las correspondientes energías de activación; W_C es el peso de catalizador.

Tabla VIII.1. Parámetros del modelo de Hinsén y cols. (1984) para el catalizador PbO/SiO_2 .

Reacción	m_i	n_i	k_i	E_a (kJ/mol)
1	0.4 ± 0.1	1.5 ± 0.3	$1.5 \cdot 10^4$	50
2	0.8 ± 0.2	1.1 ± 0.3	$6.0 \cdot 10^5$	99
3	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.2	$1.0 \cdot 10^2$	6
4	0.8 ± 0.3	1.6 ± 0.3	$1.0 \cdot 10^{-10}$	-220

Las ecuaciones correspondientes a la cinética catalítica de la membrana se obtuvieron en el capítulo III. Dichas ecuaciones proporcionan la velocidad de generación de CO_x y C_{2+} sobre la membrana:

$$\frac{dC_{CO_x}}{d(W_M / F)_{T,P}} = k_{1000^\circ\text{K},1} \cdot e^{-\left(\frac{E_{a,1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1000}\right)\right)} \quad (VIII.13)$$

$$\frac{dC_{C_{2+}}}{d(W_M / F)_{T,P}} = k_{1000^\circ\text{K},2} \cdot e^{-\left(\frac{E_{a,2}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1000}\right)\right)} \quad (VIII.14)$$

Donde $k_{1000^\circ\text{K},1}$, $k_{1000^\circ\text{K},2}$ son los correspondientes valores de velocidades de ambas reacciones para una membrana dada a la temperatura de 1000 °K (mol/(s·g)), y $E_{a,1}$ y $E_{a,2}$ las energías de activación (kJ/mol), todos ellos pueden encontrarse en la tabla VIII.2 para diferentes membranas; W_M es el peso de membrana que interviene en la reacción; T es en °K.

Tabla VIII.2. Parámetros de las ecuaciones VIII.13 y VIII.14 obtenidos en el capítulo III.

Membrana (i)	$k_{1000^\circ\text{K},1}$, mol/(s·g)	$E_{a,1}$, kJ/mol	$k_{1000^\circ\text{K},2}$, mol/(s·g)	$E_{a,2}$, kJ/mol
3SOL	$5.702 \cdot 10^{-7}$	111	$4.234 \cdot 10^{-8}$	57
3SOLLI	$3.731 \cdot 10^{-7}$	94	$2.588 \cdot 10^{-8}$	123
3SOL2LI	$3.757 \cdot 10^{-7}$	85	$2.447 \cdot 10^{-8}$	57
3SOL2LINA	$2.467 \cdot 10^{-7}$	158	$2.585 \cdot 10^{-8}$	149
LIUSA	$1.735 \cdot 10^{-7}$	203	$1.329 \cdot 10^{-9}$	261

(i) 3SOL corresponde al “previo6” de la tabla III.9 del capítulo III, 3 inmersiones en sol de sílice; 3SOLLI al “previo10”, 3SOL más un ciclo de impregnación con Li_2CO_3 ; 3SOL2LI al “previo11”, 3SOLLI más un nuevo ciclo de impregnación con Li_2CO_3 ; 3SOL2LINA al “previo13”, 3SOL2LI más un ciclo de impregnación con Na_2CO_3 ; y, por último, LIUSA al “previo9” una membrana normal como la 3SOLLI y además envejecida a lo largo de diversos experimentos.

El balance de materia completo, si las tres reacciones (sobre la membrana, sobre el catalizador y en la fase gas) tuviesen lugar al mismo tiempo, viene dado por la ecuación VIII.15:

$$\frac{dF_i}{dz} = \frac{r_{i,C} \cdot \rho_C \cdot (1 - \varepsilon_1) \cdot A \cdot 10^{-6}}{\quad} + \frac{r_{i,G} \cdot \varepsilon_1 \cdot A \cdot 10^{-3} + r_{i,M} \cdot \rho_M \cdot \pi \cdot (R^2 - r^2)}{\quad} \quad (\text{VIII.15})$$

Para todos los componentes i : CH_4 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO y CO_2 , suponiendo que se forma igual cantidad de CO que de CO_2 . F_i es el caudal molar del componente i (mol/s); z la distancia a la entrada del reactor (m); $r_{i,C}$ la velocidad de formación del compuesto i sobre el catalizador (mol/(g·s)); $r_{i,G}$ la velocidad de formación del compuesto i en las reacciones en fase gas (mol/(l·s)); $r_{i,M}$ la velocidad de formación del compuesto i en las reacciones que se producen en la membrana (mol/(g·s)); ρ_C la densidad del catalizador

(2.30 g/cm³); ρ_M la densidad de la membrana (2.81 g/cm³); A la sección transversal del reactor (0.216 cm² correspondientes a un reactor anular); y R (10.1 mm) y r (6.7 mm) los radios externo e interno de la membrana. Para los reactores RC y RCI se consideran los dos primeros términos de la ecuación VIII.15 y para el reactor RMC el primero y el tercero, ya que en los experimentos realizados con el RMC incluye en este último término la reacción en la membrana y en la fase gas juntas.

$$F \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_{r_1}) \cdot r_1 + (-\Delta H_{r_2}) \cdot r_2$$

(VIII.16)

$$+ (-\Delta H_{r_3}) \cdot r_3 + (-\Delta H_{r_4}) \cdot r_4 - U \cdot \text{Per} \cdot (T - T_e)$$

Donde r_j es la velocidad total de la reacción j y $(-\Delta H_{r_j})$ es la entalpía de reacción (cal/mol), ambas para $j= 1, 2, 3, 4$ correspondientes a cada una de las reacciones propuestas por Hinsien y cols. (1984) (ecuaciones VIII.5 a VIII.8); U el coeficiente global de transmisión de calor (cal/(m²·s·°K)); Per el perímetro interno del reactor; C_p la capacidad calorífica correspondiente a la mezcla de los gases (cal/mol); F el caudal de la mezcla de gases (mol/s) para una longitud z ; T y T_e las temperaturas en el interior y en el exterior del reactor, respectivamente (°K). La temperatura T_e viene dada por los perfiles de temperatura que impone el horno que calienta el reactor, dichos perfiles ya se vieron el capítulo II.

Además de resolver estas ecuaciones el modelo calcula las propiedades de cada componente (viscosidad, capacidad calorífica y densidad) a la temperatura de reacción, así como las conversiones y las selectividades. Así mismo, aunque no tiene en cuenta las propiedades estructurales del catalizador (porosidad, difusividad, tortuosidad, etc.), sí que considera las de la membrana a la hora de calcular los flujos de permeación (ecuación VIII.1). Por otra parte, el modelo considera flujo en pistón estricto, esto es, no se contemplan ni la difusión axial y ni la difusión radial de los gases y del calor generado en la reacción. Esto, junto con el hecho de que la cinética utilizada corresponde a un catalizador diferente al Li/MgO, imposibilita la comparación de los resultados de la simulación con los obtenidos en el laboratorio. Sin embargo, sí que se podrán contrastar tendencias.

VIII.3. El reactor convencional frente al reactor de membrana inerte.

En este apartado se van a comparar los resultados de la simulación correspondientes al reactor convencional (RC) y al reactor de membrana inerte (RMI).

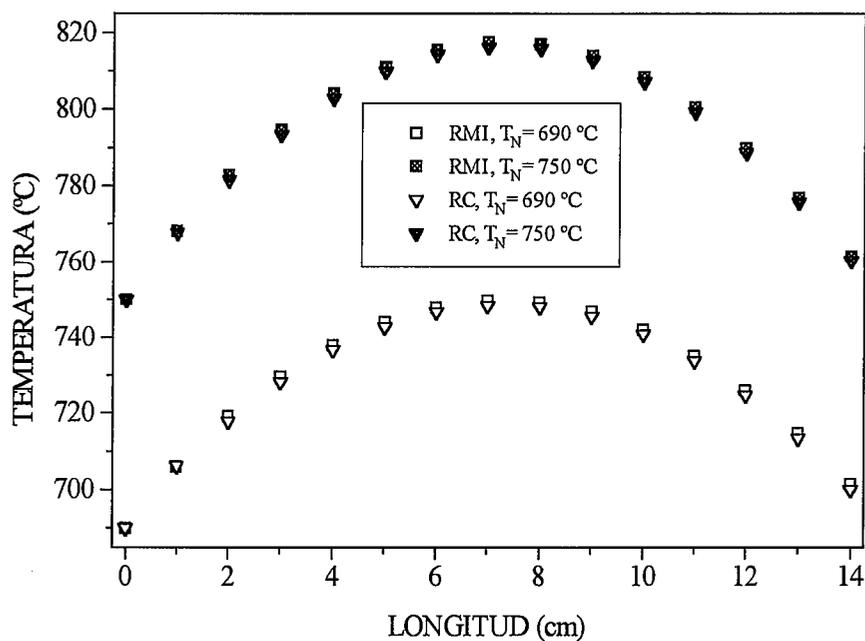


Figura VIII.1. Perfis de temperatura para los reatores RC y RMI. $F = 300\text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5$, longitudud considerada = 14 cm.

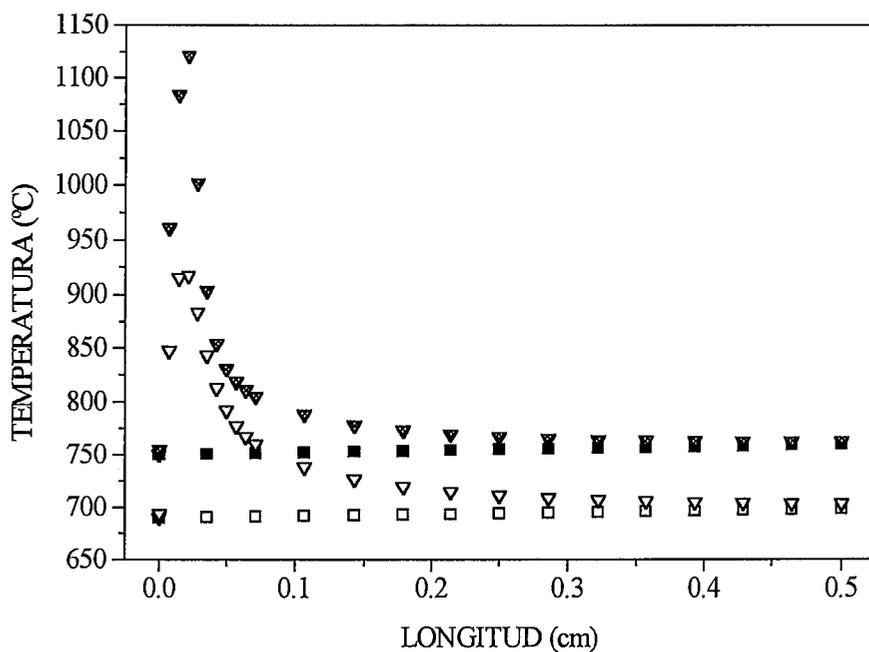


Figura VIII.2. Perfis de temperatura para los reatores RC y RMI, longitudud considerada = 0.5 cm. Iguales condiciones y leyenda que en la figura VIII.1.

En las figuras VIII.1 y VIII.2 se comparan los perfiles de temperatura para los dos tipos de reactores, obtenidos para el mismo flujo total de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ y para un valor de CH_4/O_2 de 5. En la tabla VIII.3 se dan, para dos temperaturas nominales, las conversiones de CH_4 y de O_2 al cabo de tres longitudes distintas: 0.1, 0.5 y 14 cm. Como puede verse, el reactor RC en tan sólo 0.5 cm es capaz de convertir casi tanto O_2 como el reactor de membrana en 14 cm si bien las conversiones de CH_4 en el RC son menores porque también lo son sus correspondientes selectividades a C_2 , como se verá a continuación. Esto concuerda con los trabajos teóricos anteriores de Reyes y cols. (1993a, b) y de Santamaría y cols. (1992): al aumentar el número de inyecciones de O_2 el gradiente cinético para la conversión de CH_4 decrece al igual que lo hace la concentración de O_2 en cada punto del reactor. Téngase en cuenta, además, que en el reactor de membrana el O_2 va introduciéndose poco a poco en el reactor, mientras que en el reactor convencional todo el O_2 está disponible a la entrada del lecho de catalizador. De cualquier modo, hay que señalar que la mayor parte de los reactores convencionales reales no son tan activos como el que aquí se presenta, ya que, como se ha visto, en los experimentos realizados con reactores convencionales aparecen conversiones de O_2 de menos del 100 %.

Tabla VIII.3. RC vs. RMI. Conversiones de CH_4 y de O_2 al cabo de tres longitudes de reactor distintas. $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$, $F=300 \text{ cm}^3/\text{min}$.

L. R. (i) ==>		0.1 cm		0.5 cm		14 cm	
T_N (ii)	Reactor	X_{CH_4} (%)	X_{O_2} (%)	X_{CH_4} (%)	X_{O_2} (%)	X_{CH_4} (%)	X_{O_2} (%)
690 °C	RC	9.92	57.6	14.4	90.1	16.0	100.0
690 °C	RMI	-	-	0.2	-	17.1	92.5
750 °C	RC	14.5	68.2	18.66	93.1	20.1	100.0
750 °C	RMI	-	-	0.3	-	21.4	92.8

- (i) Longitud del reactor.
(ii) Temperatura nominal.

Lo que se acaba de ver en la tabla VIII.3 está reflejado en las figuras VIII.1 y VIII.2. En la figura VIII.2 se observa como en el reactor convencional, debido a la rápida reacción que tiene lugar en la zona de entrada, se producen picos de temperatura para las dos temperaturas nominales probadas de 690 y 750 °C, cuyos máximos están comprendidos en los 0.1 primeros centímetros del reactor. Esta tendencia coincide con lo observado en los experimentos, si bien en los perfiles reales los máximos de temperatura

se introducían algo más en el reactor, como puede verse en el capítulo IX. Con esto que se acaba de decir, junto con la excesiva actividad del reactor convencional simulado, se está poniendo de manifiesto una de las limitaciones del modelo utilizado que es no contemplar ni difusión radial ni difusión axial de materia y de calor, y tampoco conducción de calor entre partículas. Si se comparan los perfiles de temperatura a lo largo del reactor, excepto en los primeros milímetros donde hay diferencias considerables, apenas se aprecia una variación de las temperaturas en el RC respecto al RMI. De hecho, a partir del primer centímetro el perfil prácticamente viene impuesto por la temperatura que hay en el exterior del reactor.

En las figuras VIII.3 y VIII.4 se representan los perfiles de flujo de O_2 a lo largo del reactor. La figura VIII.3 fue obtenida con un valor de CH_4/O_2 de 4 y para una temperatura de $690\text{ }^\circ\text{C}$, en ella se pasa de una curva a otra variando el flujo total, desde 100 hasta $500\text{ cm}^3/\text{min}$. Para flujos bajos, $100\text{-}200\text{ cm}^3/\text{min}$, el perfil de O_2 en el reactor es casi plano, lo que indica que en buena parte del reactor se alcanza un equilibrio dinámico entre el O_2 que reacciona y el que atraviesa la pared porosa. Al aumentar el flujo por encima de $200\text{ cm}^3/\text{min}$ el perfil de O_2 en el reactor deja de ser plano, de modo que aumenta desde el valor 0 a la entrada del reactor hasta su valor máximo a la salida. Este aumento se debe a dos causas: (1) a que el O_2 alimentado es más de lo que se consume por reacción, y (2) a que al aumentar el flujo total aumenta la pérdida de carga en el reactor (dada por la ecuación VIII.2), con lo que el gradiente de presión que hace posible la permeación del O_2 crece con la longitud. En la práctica los dos efectos se suman, entra más O_2 a lo largo del reactor y cada vez tiene menos tiempo para reaccionar.

En la figura VIII.4, obtenida también en las condiciones de la figura VIII.3, se presenta la variación del flujo de O_2 en el reactor con el valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$ para un flujo total de $500\text{ cm}^3/\text{min}$. Ahora la pérdida de carga en el reactor ha de ser aproximadamente igual en los 5 casos puesto que el flujo total permanece constante, de hecho, el flujo a la salida del reactor va desde 496 hasta $489\text{ cm}^3/\text{min}$. Las conversiones de O_2 que ofrecen las simulaciones del reactor de membrana son muy altas, comparadas con las obtenidas en nuestros experimentos. Incluso en las condiciones más desfavorables de la figura VIII.4 salen sin convertir sólo $20\text{ cm}^3/\text{min}$, lo que supone una conversión de O_2 del 87 %, difícil de alcanzar con flujos tan altos en el reactor de membrana. Esto hace pensar que en el reactor de membrana real, atendiendo a sus bajas conversiones de O_2 , que llegan en algunos casos a ser hasta del 40 % o menos, los perfiles de O_2 son mucho más pronunciados todavía que los de la figura VIII.4, lo que corroboraría lo expuesto en el capítulo VI en cuanto a la permeación diferencial.

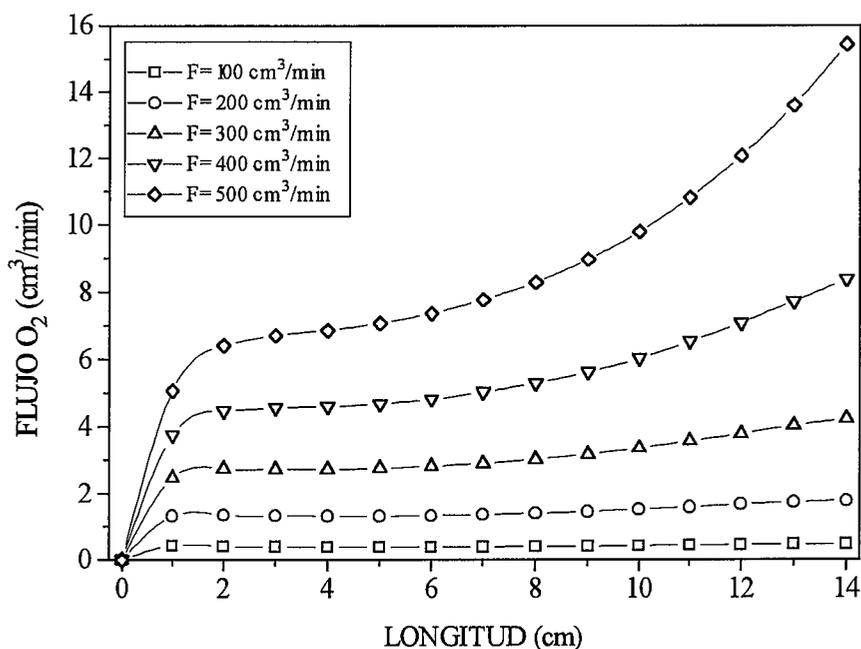


Figura VIII.3. Perfiles de flujo de O₂ a lo largo del reactor. T_N= 690 °C, CH₄/O₂= 4. Variación del flujo total.

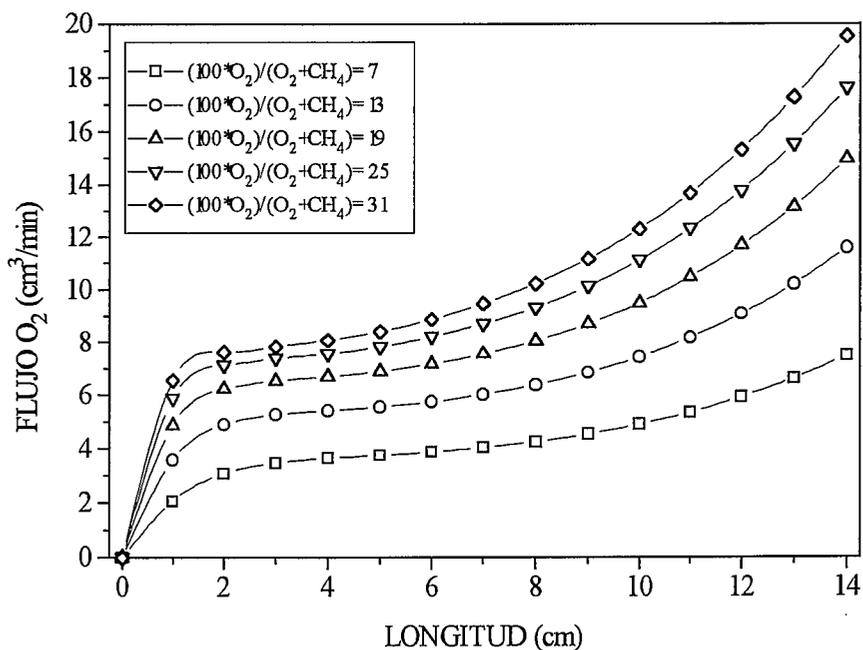


Figura VIII.4. Perfiles de flujo de O₂ a lo largo del reactor. T_N= 690 °C, F=500 cm³/min. Variación de (100*O₂)/(O₂+CH₄).

En cuanto al reactor convencional, los perfiles de O_2 no se han representado por resultar obvios: tal y como se desprende de la tabla VIII.3 en los primeros 0.5 cm de reactor se ha consumido ya el 90 % del O_2 alimentado.

En la figuras VIII.5 y VIII.6 se comparan las conversiones de CH_4 y las selectividades obtenidas en los reactores convencional y de membrana inerte. No se representan las conversiones de O_2 , que en el RC son siempre del 100 %. Se utilizaron dos temperaturas, 690 y 750 °C, y dos flujos totales, 100 y 500 cm^3/min . Primero se va a analizar la figura VIII.6, puesto que ésta dará las claves para explicar la figura VIII.5. En todos los casos, a igualdad de condiciones, la selectividad es mayor en el reactor de membrana que en el convencional, tal como se esperaba. Como se expuso en el capítulo I, y de acuerdo con los datos de la tabla VIII.1, para el catalizador PbO/SiO_2 (como para muchos otros catalizadores) el orden de reacción con respecto a la presión parcial de O_2 en la combustión es mayor que en la reacción de formación de C_2H_6 . Este hecho bastaría para que la simulación del sistema de alimentación distribuida diera más selectividad a hidrocarburos para una conversión de CH_4 dada. Como es lógico, tanto en el reactor de membrana como en el convencional los resultados de conversión mejoran con la temperatura. Sin embargo, en el reactor convencional hay una ligera mejora de la selectividad con el flujo, que puede deberse a un aumento de la temperatura en la zona del reactor donde se convierte la mayor parte del O_2 . Por otra parte, todas las curvas de selectividad frente a conversión para este reactor convencional pasan por un mínimo; en un inicio se observa la tendencia normal de disminución al aumentar la conversión, pero llegados a un punto la selectividad empieza a aumentar, cosa que también puede deberse a un aumento de la temperatura del pico que se produce a la entrada del reactor, ya que, como se sabe, aumentos moderados de la temperatura son beneficiosos para la selectividad. En el reactor de membrana todas las curvas de selectividad frente a conversión siguen la tendencia normal, y hay una clara disminución de la selectividad al aumentar el flujo total; sucede, como se acaba de ver, que al aumentar el flujo crece la cantidad de O_2 no convertido en el reactor, lo que aumenta su presión parcial haciendo descender la selectividad por el efecto cinético ya conocido, que en este caso prevalece sobre el efecto correspondiente al ligero aumento de la temperatura al crecer el flujo.

Después de todo esto, en vista de las mayores selectividades que se obtienen en el RMI, es razonable que el modelo prediga mayores conversiones de CH_4 para este reactor (figura VIII.5), ya que las conversiones de O_2 son similares (100 % en el RC y 80 % o más en el RMI), y éste se utiliza con más eficacia en el RMI que en el RC.

Las simulaciones presentadas hasta el momento son consistentes con varias de las observaciones experimentales de los capítulos anteriores: el reactor de membrana es

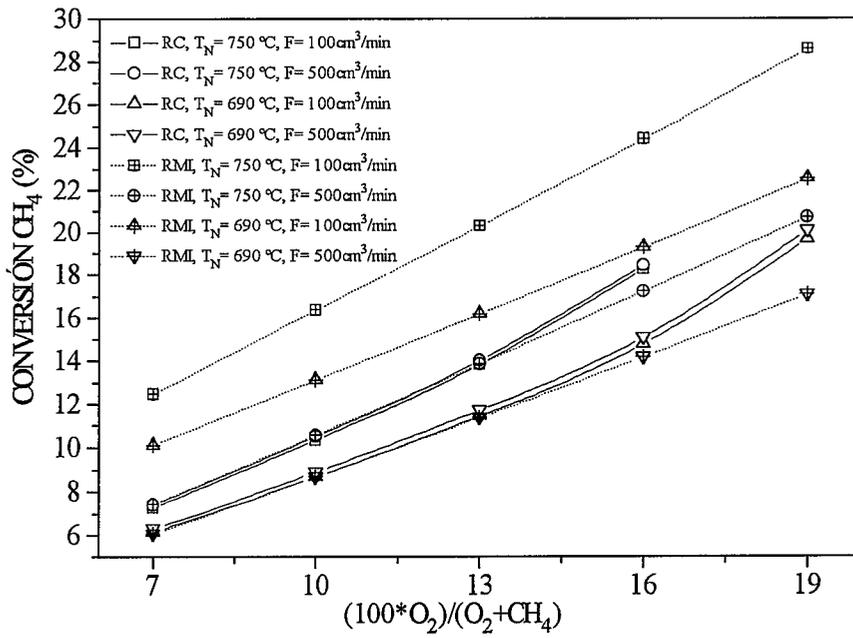


Figura VIII.5. RC vs. RCI. Variación de la conversión de CH₄ con el valor de $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$.

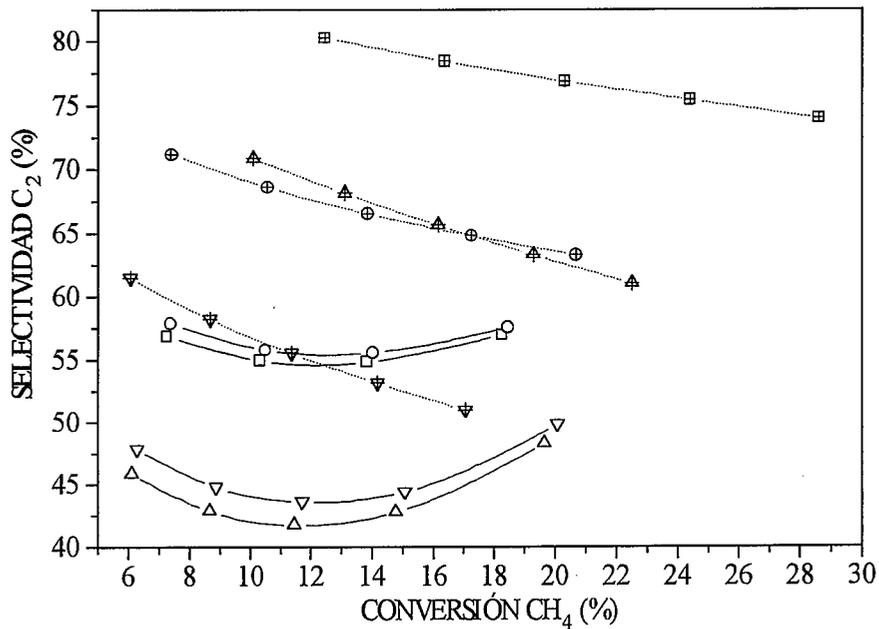


Figura VIII.6. RC vs. RCI. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Igual leyenda que en la figura VIII.5.

capaz de dar una mayor selectividad a hidrocarburos que el reactor convencional; y en el reactor convencional se producen perfiles de temperatura con un máximo cerca de la entrada del reactor, más abruptos que en el reactor de membrana; además de que, tal y como sugerían los datos experimentales, en el reactor de membrana puede haber un perfil de O_2 siempre creciente con su longitud.

VIII.4. El reactor de membrana inerte frente al reactor de membrana catalítica.

El reactor de membrana inerte (RMI) ya ha sido simulado en el apartado anterior. El comportamiento del reactor de membrana catalítica (RMC) se ha modelado utilizando los atributos de la membrana 3SOL2LI de la tabla VIII.2, una membrana tipo. En las figuras VIII.7 a VIII.12 se presentan los resultados correspondientes a estos dos tipos de reactores, para dos temperaturas, 690 y 750 °C, y para distintos valores de flujos. Para las dos temperaturas y para los dos reactores las conversiones de CH_4 disminuyen al aumentar el flujo, es decir, al disminuir el tiempo de residencia. Las conversiones de CH_4 son algo mayores en el reactor de membrana inerte, lo que puede explicarse por el efecto de la mayor selectividad a hidrocarburos ya mencionado al comparar el RC con el RMI (figuras VIII.11 y VIII.12). Las conversiones de O_2 están de acuerdo con las tendencias que se acaban de describir: mayores en el reactor de membrana activa, cuyas selectividades son más bajas, y dichas conversiones aumentan al disminuir el flujo. Un hecho peculiar en la variación de la conversión de O_2 es que en algunos casos aumenta con el valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Este aumento es mayor a flujos altos y puede ser debido al ligero aumento de la temperatura que se produce en todo el reactor, tal como se ha visto en los perfiles de temperatura para el reactor de membrana.

Es en las representaciones de la selectividad frente a la conversión de CH_4 (figuras VIII.11 y VIII.12) donde se ve con claridad la diferencia entre los reactores RMC y RMI. En la figura VIII.11 las tendencias del RMI son inequívocas, la selectividad a C_2 disminuye siempre con la conversión de CH_4 . Sin embargo, para el RMC se aprecian máximos en las curvas, alcanzándose valores muy bajos de selectividad (20-25 %) cuando las conversiones de CH_4 son de menos del 5 %. Esto es debido al efecto catalítico indeseado de la membrana, que permanece, en la práctica, constante para una temperatura dada, y que predomina sobre la baja actividad del reactor (entendida como moles de CH_4 que reaccionan en la unidad de tiempo) en las curvas correspondientes a flujos bajos. Sin embargo, al aumentar la cantidad de O_2 en la alimentación, y hacerlo así la conversión de CH_4 , la generación de productos de acoplamiento llega a ser tan importante que compensa la actividad de combustión de la membrana, hasta el punto de aumentar la selectividad a C_2 con la conversión de CH_4 y luego situarse en la tendencia normal. A conversiones bajas de CH_4 la selectividad aumenta con el flujo y a

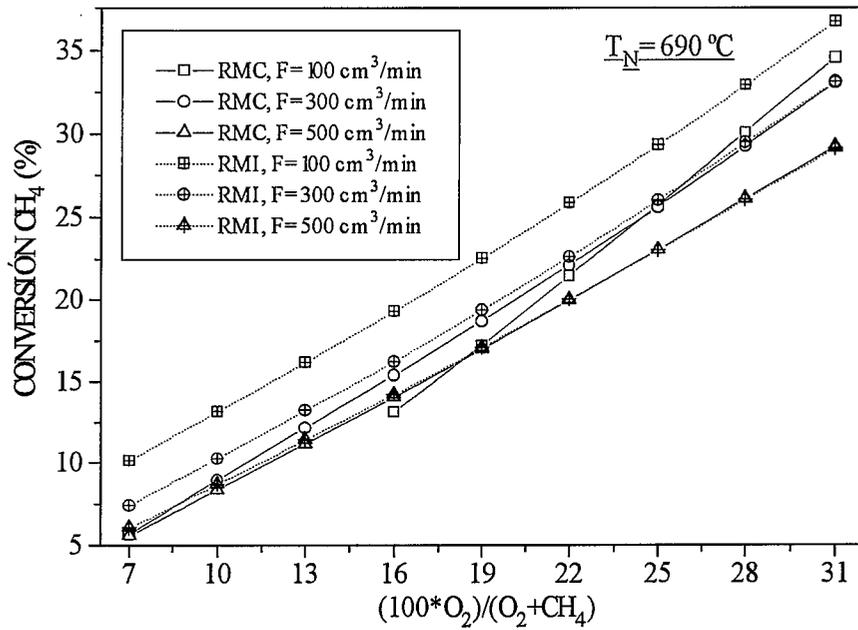


Figura VIII.7. RMC vs. RCI. Variación de la conversión de CH₄ con el valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. $T_N = 690 \text{ }^\circ\text{C}$.

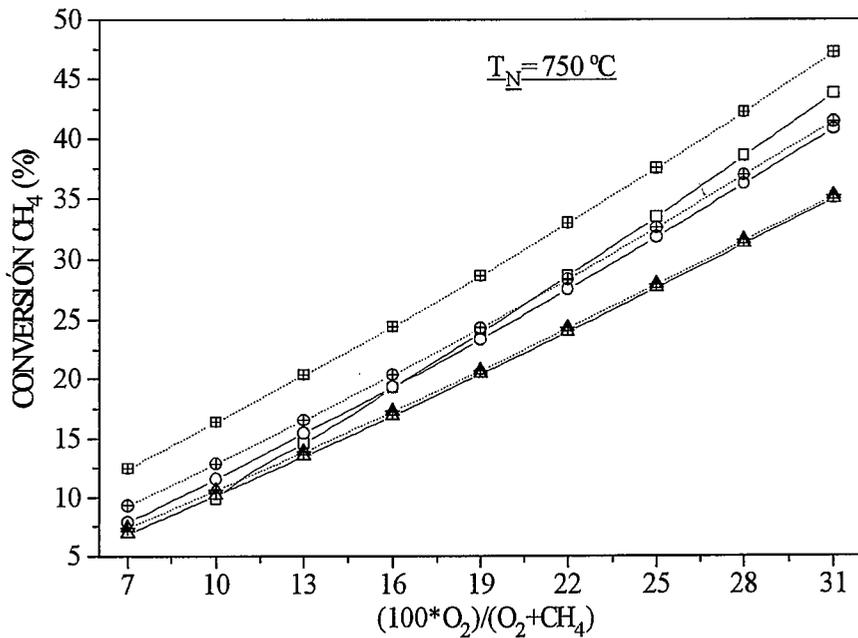


Figura VIII.8. RMC vs. RCI. Variación de la conversión de CH₄ con el valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + CH_4)$. Igual leyenda que en la figura VIII.7. $T_N = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

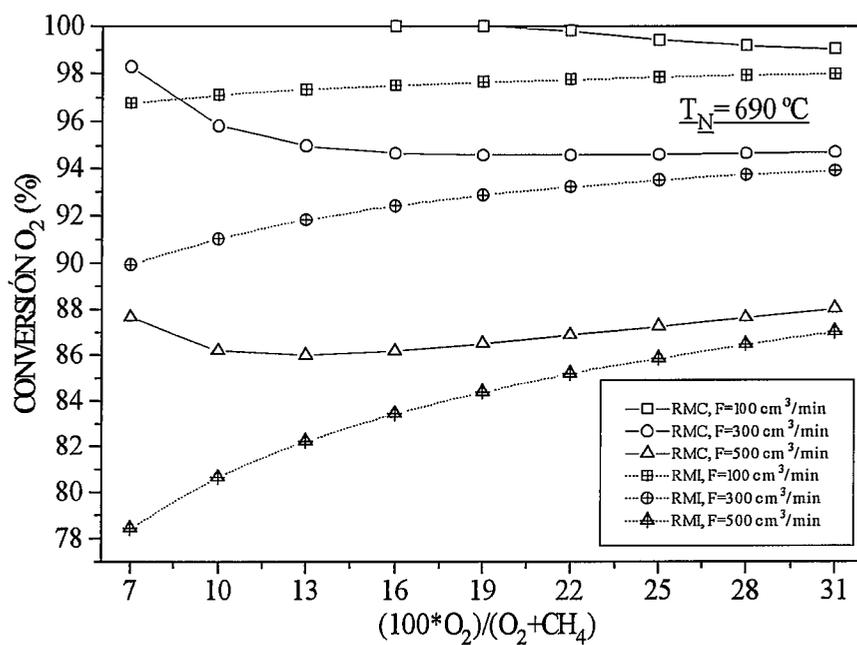


Figura VIII.9. RMC vs. RCI. Variación de la conversión de O₂ con el valor de $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. $T_N = 690 \text{ }^\circ\text{C}$.

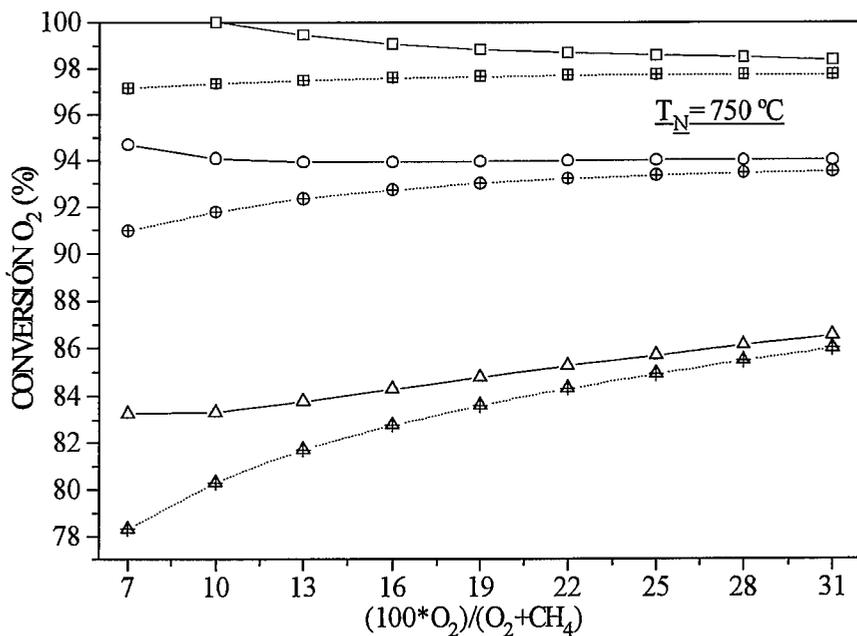


Figura VIII.10. RMC vs. RCI. Variación de la conversión de O₂ con el valor de $(100 \cdot O_2) / (O_2 + CH_4)$. Igual leyenda que en la figura VIII.9. $T_N = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

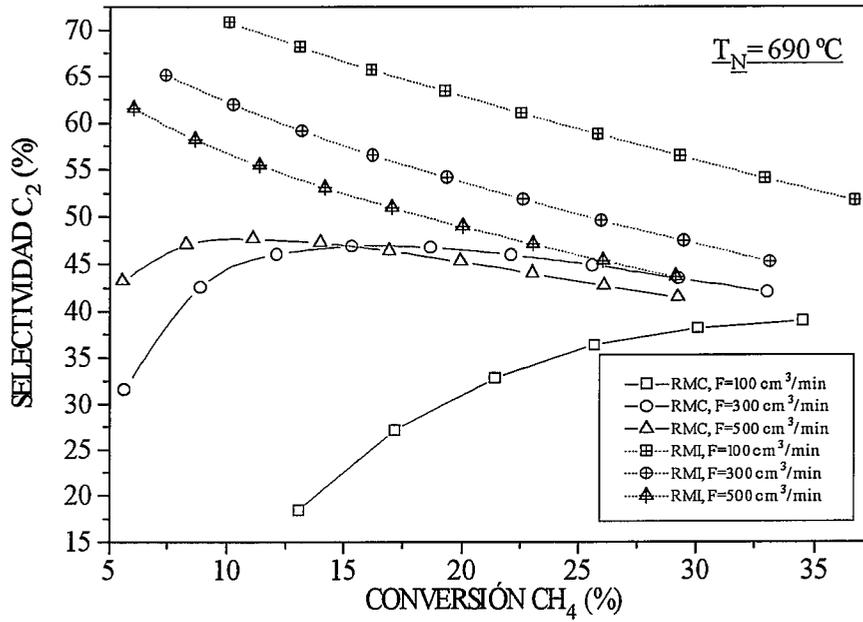


Figura VIII.11. RMC vs. RCI. Selectividad a C_2 frente a conversión de CH_4 . $T_N = 690 \text{ }^\circ\text{C}$.

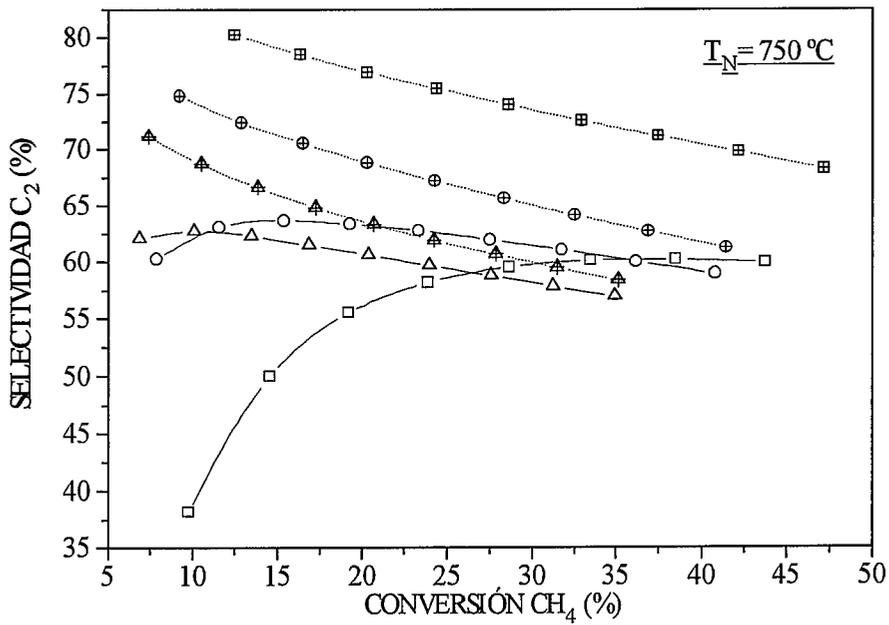


Figura VIII.12. RMC vs. RCI. Selectividad a C_2 frente a conversión de CH_4 . Igual leyenda que en la figura VIII.11. $T_N = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

conversiones altas sucede lo contrario por la oxidación en la superficie del catalizador de los productos de acoplamiento. En general, a conversiones de CH_4 altas y flujos altos disminuye la divergencia entre los resultados de los reactores RMC y RMI.

Al aumentar la temperatura, y pasar de la figura VIII.11 a la VIII.12, los máximos en las curvas a flujos bajos son menos pronunciados. Hay que tener en cuenta que la cinética de Hinsén y cols. (1984) está obtenida para temperaturas comprendidas entre 650 y 700 °C, mientras que aquí se están extrapolando los resultados a temperaturas de 750 °C y, en ocasiones, bastante mayores (ver los perfiles de temperatura del apartado anterior). En este caso, al aumentar la temperatura los resultados del reactor simulado mejoran hasta el punto de diluir al efecto negativo de la membrana, que crece, además, con la temperatura. Es por esto que las divergencias entre los reactores RMC y RMI son menores a temperatura mayor, de modo que para el flujo de 500 cm^3/min las curvas correspondientes a los dos reactores están muy próximas, como se puede constatar en la figura VIII.12.

Después de lo que se acaba de ver se puede decir que la simulación del reactor de membrana catalítica es capaz de reproducir y explicar una tendencia muy interesante, observada en los experimentos, como es la aparición de máximos en las curvas de selectividad a C_2 frente a conversión de CH_4 , curvas que, por otro lado, ya fueron comentadas hacia el final del capítulo V.

Por otra parte, se observa que con una membrana inerte sería posible aumentar sustancialmente la selectividad respecto a la obtenida con las membranas utilizadas en este trabajo, simplemente disminuyendo el flujo (figura VIII.11), operando en la zona óptima de temperatura para el catalizador (figura VIII.12).

VIII.5. Efecto de la variación de la membrana en el comportamiento del reactor.

En las figuras VIII.13 a VIII.16 se muestran las curvas de selectividad-conversión para las membranas descritas en la tabla VIII.2. Se han utilizado dos flujos distintos y dos temperaturas distintas; en la figura VIII.13, 100 cm^3/min y 690 °C; en la VIII.14, 500 cm^3/min y 690 °C; en la VIII.15, 100 cm^3/min y 750 °C; y en la VIII.16, 500 cm^3/min y 750 °C.

En la figura VIII.13 se observan amplias diferencias en los resultados al variar la membrana utilizada, siendo siempre menor la selectividad para cualquiera de éstas que para la membrana inerte. La membrana que no fue impregnada con Li ("3SOL") es la que da los peores resultados. En algunas simulaciones faltan puntos en sus curvas

correspondientes, debido a que a medida que el O_2 se agota en el reactor el programa de simulación encuentra dificultades numéricas. Al someter a la membrana a un ciclo de impregnación con Li ("3SOLI") la mejora de la membrana es notable, como puede verse en los resultados de la simulación. Con otro ciclo más de impregnación con Li ("3SOL2LI") no se produce mejora alguna. Para conseguir un nuevo aumento de la selectividad a C_2 para una conversión dada de CH_4 es preciso cambiar del Li al Na como alcalino impregnante ("3SOL2LINA"). Entonces, puede concluirse que, con un pretratamiento adecuado se puede acercar lo más posible la actividad de la membrana al ideal, que en este caso sería la membrana inerte ("INERTE"). La curva que queda por comentar de la figura VIII.13 corresponde a una membrana ("LIUSA") con los mismos pretratamientos que la membrana "3SOLLI" y, además, envejecida a lo largo de diversos experimentos de A.O.M. Esto último supone la reducción de su superficie específica y, en definitiva, la reducción de la capacidad oxidativa de la membrana, sus resultados son los mejores, sin contar los de la membrana inerte.

Si se aumenta el flujo de 100 a 500 cm^3/min , puede verse en la figura VIII.14 que las divergencias entre las diferentes membranas disminuyen. Ahora para una de ellas, a 750 °C, ni siquiera aparece máximo en su curva, mientras que en la gráfica anterior todas las curvas, excepto la correspondiente a la membrana inerte, exhibían un máximo. Las figuras VIII.13 a VIII.16 muestran que a conversiones de CH_4 elevada los resultados de todas las membranas convergen hacia los de la membrana inerte.

En el caso de flujo igual a 500 cm^3/min (figuras VIII.14 y VIII.16), para unas condiciones determinadas, se obtuvo de forma aproximada la misma conversión de CH_4 con cualquier membrana. Esto da lugar a que, en las membranas menos selectivas, el exceso de conversión de O_2 aparezca en las figuras VIII.14 y VIII.16 como una disminución de la selectividad.

Al aumentar la temperatura se reducen las divergencias, aunque siguen siendo grandes a flujo de 100 cm^3/min , como puede verse en la figura VIII.15. La cinética elegida para el catalizador hace que los resultados siempre mejoren con la temperatura, al menos en el intervalo estudiado, a medida que aumenta la actividad del catalizador. Siguen apareciendo máximos en todas las curvas a excepción de la que corresponde a la membrana "LIUSA".

En la figura VIII.16 se observa como con un tiempo de residencia pequeño se reducen al mínimo las diferencias entre todas las membranas, sobre todo a conversiones de CH_4 altas; las curvas "3SOL2LINA" y "LIUSA" ya no exhiben máximo y están muy próximas a la curva "INERTE". Esto está en relación con lo discutido en el capítulo V,

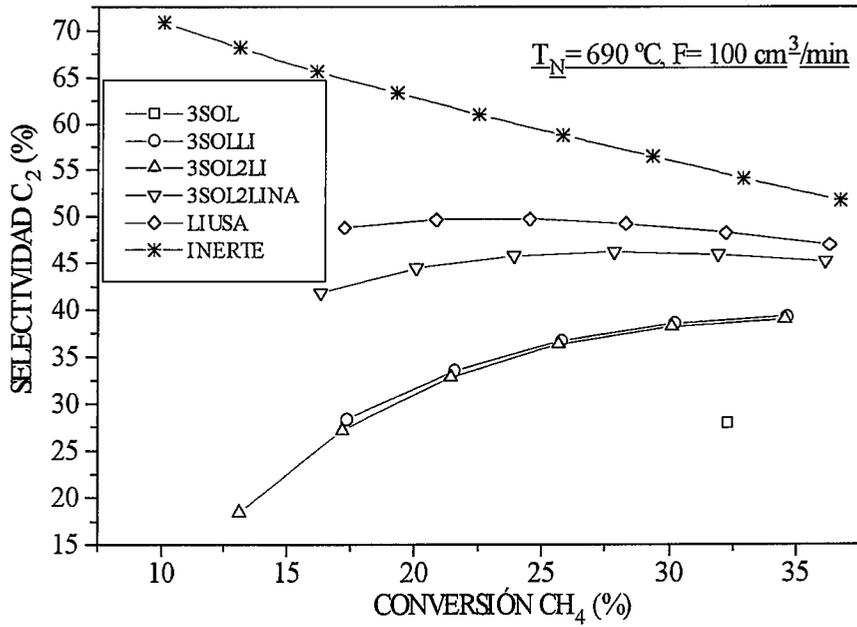


Figura VIII.13. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. $T_N = 690 \text{ }^\circ\text{C}$, $F = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

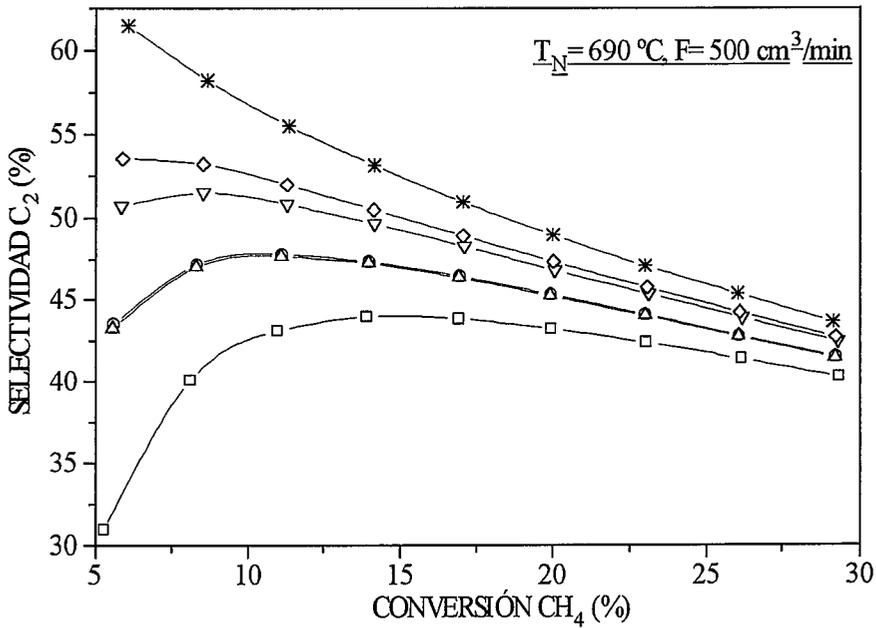


Figura VIII.14. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Igual leyenda que en la figura VIII.13. $T_N = 690 \text{ }^\circ\text{C}$, $F = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$.

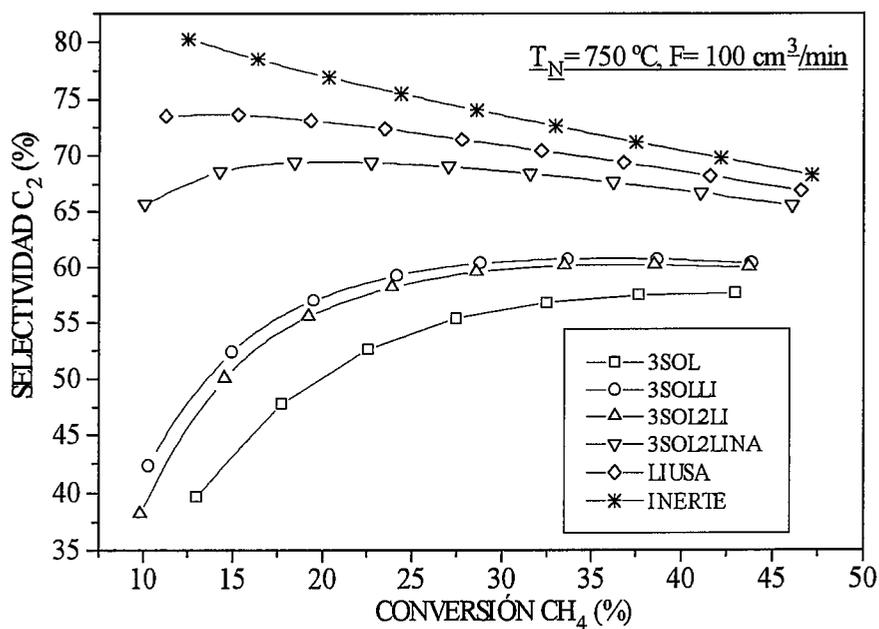


Figura VIII.15. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. T_N= 750 °C, F= 100 cm³/min.

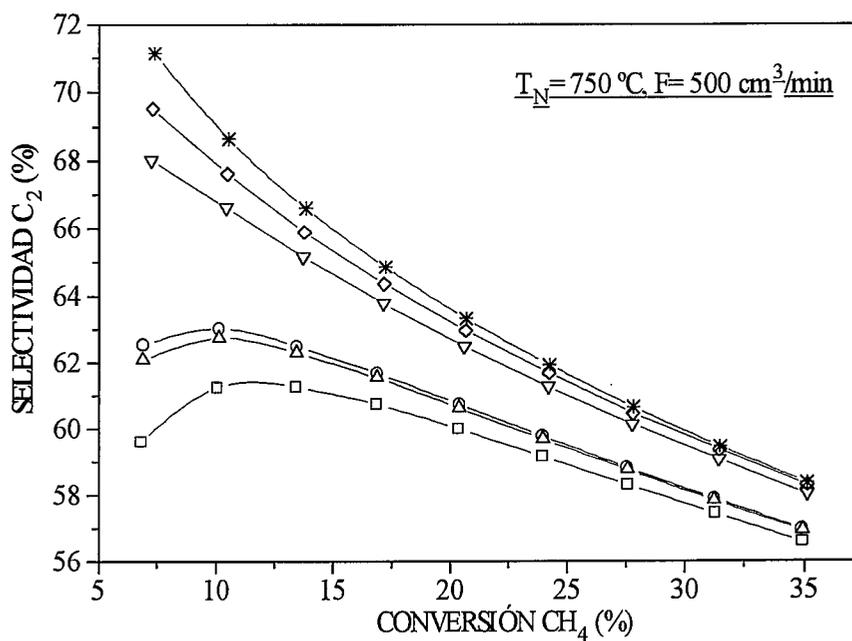


Figura VIII.16. Selectividad a C₂ frente a conversión de CH₄. Igual leyenda que en la figura VIII.15. T_N= 750 °C, F= 500 cm³/min.

en él se decía que con una buena elección de las condiciones de reacción, en concreto con flujos altos y temperaturas moderadas, se podía llegar a soslayar el efecto indeseado de la membrana. En lo que se refiere a flujos altos hay plena coincidencia con las simulaciones, no tanto en lo que concierne a la temperatura, lo que es debido a la cinética utilizada para el catalizador.

En resumen, a pesar de utilizar una cinética obtenida para otro catalizador, los resultados de la simulación han reproducido y han podido explicar algunas de las tendencias observadas en los experimentos o sugeridas a partir de sus resultados:

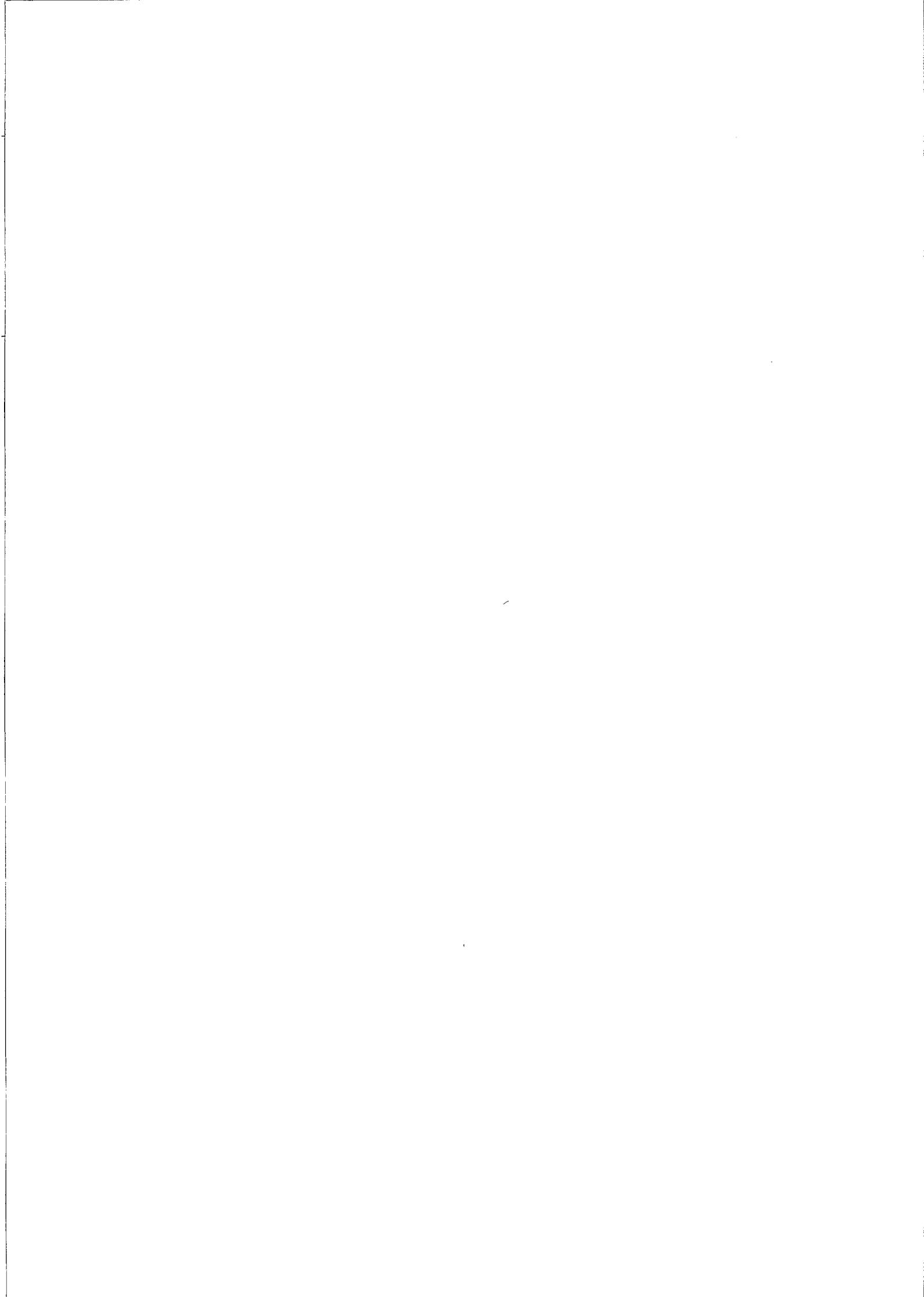
- (1) Los perfiles acusados de temperatura del reactor convencional.
- (2) La existencia de perfiles de O_2 siempre crecientes en el reactor de membrana.
- (3) El mejor funcionamiento del reactor de membrana, con respecto al convencional, en el A.O.M. al dar una mayor selectividad a hidrocarburos para igual valor de conversión de CH_4 .
- (4) Los máximos en las curvas de selectividad frente a conversión, explicables por la actividad de la membrana.
- (5) La posibilidad de mejorar el funcionamiento del reactor de membrana actuando sobre los pretratamientos de la membrana.
- (6) La posibilidad de mejorar el funcionamiento del reactor mediante una buena elección de las condiciones de reacción, a fin de disminuir los efectos indeseados.

Las simulaciones realizadas también apuntan las importantes mejoras que podrían alcanzarse en un reactor de membrana de lograr una membrana distribuidora que fuera absolutamente inerte. Esto permitiría obtener mejoras sustanciales en la selectividad, operando a flujos bajos y a la temperatura óptima del catalizador.

CAPÍTULO IX.

OTRAS APLICACIONES DEL REACTOR DE MEMBRANA.

IX.1. Utilización del reactor de membrana como reactor intrínsecamente más seguro. *IX.1.1. Medidas en estado estacionario. IX.1.2. Medidas en estado no estacionario.* **IX.2. Utilización del reactor de membrana en la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.).** *IX.2.1. Experimentos sin catalizador. IX.2.2. Experimentos sin catalizador. Formación de coque. IX.2.3. Experimentos con catalizador.* *IX.2.3.1. Influencia de la temperatura en el reactor de membrana. IX.2.3.2. Comparación del reactor de membrana y del reactor convencional en el proceso de D.O.E. IX.2.3.3. Utilización de reactores mixtos en la D.O.E.* **IX.3. Utilización del reactor de membrana para producir gas de síntesis por oxidación parcial de CH₄.** *IX.3.1. Sistema experimental. IX.3.2. Experimentos preliminares en el reactor convencional. IX.3.3. Resultados obtenidos en el reactor de membrana.*



IX. OTRAS APLICACIONES DEL REACTOR DE MEMBRANA.

En los capítulos anteriores se ha visto que el reactor de membrana es eficaz en la síntesis de hidrocarburos por acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.). En este proceso se ha puesto de manifiesto que, en un gran abanico de condiciones de reacción, los reactores de membrana son capaces de dar una mayor selectividad a hidrocarburos que los reactores convencionales, para un valor dado de conversión de CH_4 .

En todo lo descrito en esta memoria hasta el momento en torno al reactor de membrana ha pesado mucho la influencia que tiene la actividad de la membrana. Las membranas utilizadas son, en su mayor parte, de alúmina cuya acidez cataliza la oxidación total del CH_4 , sobre todo a temperaturas por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$. El reactor de membrana, para dar mejores resultados que el reactor convencional, ha debido salvar la desventaja que supone la actividad de la membrana en el proceso de A.O.M.

A lo largo del trabajo desarrollado con el reactor de membrana han ido surgiendo otras posibilidades de aplicación, en otros procesos para los que la actividad de la membrana no influye de forma negativa. Además, la dosificación gradual del O_2 presenta ventajas de tipo general para determinados procesos. En este capítulo se van a examinar tres aplicaciones del reactor de membrana que van más allá del proceso de A.O.M.:

(1) Utilización del reactor de membrana como un reactor intrínsecamente más seguro en reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase gas.

(2) Utilización del reactor de membrana en la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.).

(3) Utilización del reactor de membrana para producir gas de síntesis por oxidación parcial de CH_4 .

La primera de estas tres aplicaciones, aunque sería aplicable de manera general a las oxidaciones selectivas en fase gas, va a llevarse a ponerse de manifiesto en el caso concreto del proceso de A.O.M. Las otras dos aplicaciones son procesos nuevos, diferentes al de A.O.M.

IX.1. Utilización del reactor de membrana como reactor intrínsecamente más seguro.

Las oxidaciones de hidrocarburos implican la mezcla de un hidrocarburo con O_2 , con frecuencia a temperaturas por encima de los valores de autoignición. Está claro que

en estas condiciones existe el riesgo de que se produzca una explosión si la mezcla reaccionante se sitúa accidentalmente dentro del intervalo de inflamabilidad. Por otra parte, las oxidaciones de hidrocarburos son procesos exotérmicos y, dadas las altas velocidades de reacción que se producen en los reactores catalíticos, a menudo es necesario eliminar una gran cantidad de calor para evitar la formación de puntos calientes. Por esto, las reacciones de catalíticas heterogéneas sólido-gas suelen llevarse a cabo en reactores de lecho fluidizado con refrigeración interna o en reactores multitubulares refrigerados con líquidos en su punto de ebullición o con sales fundidas. Un empaquetamiento adecuado del catalizador en un reactor de lecho fijo puede impedir las explosiones, debido a las características de terminación de reacción de radicales libres que la presencia de una superficie sólida puede proporcionar. Además, la presencia de un sólido proporciona un sumidero de calor local, lo que en ocasiones puede amortiguar la ignición de un punto caliente. Pero los reactores convencionales no dejan de ser susceptibles a las explosiones: en un lecho fijo los defectos en el empaquetamiento, incluso escogiendo el tamaño adecuado de partícula, pueden dejar el espacio vacío suficiente como para que se produzca una explosión, y en un reactor de lecho fluidizado la presencia de grandes burbujas o el "freeboard" pueden actuar de la misma manera. Por tanto, es necesario que el reactor opere fuera de los límites de explosión de la mezcla reaccionante.

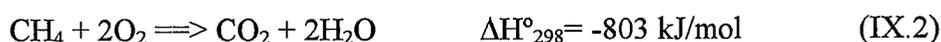
Si se mantuviese un estricto control de la cantidad de O_2 que se alimenta al reactor su contenido en la mezcla que reacciona podría disminuirse hasta el punto de impedir la propagación de la llama, evitando así la explosión. Sin embargo, el hecho de utilizar concentraciones bajas de O_2 a la entrada del reactor se contradice con la necesidad de obtener una conversión suficientemente alta. En el caso del A.O.M., una forma de evitar el contacto entre el CH_4 y el O_2 sería la operación en el modo cíclico que ya se ha descrito, lo que tiene grandes limitaciones en cuanto a la naturaleza del catalizador que puede utilizarse.

Como se ha visto, otra posibilidad de mantener una baja concentración de O_2 en la mezcla reaccionante consiste en utilizar un reactor de alimentación distribuida de O_2 . En este caso se podría conseguir una relación O_2 /hidrocarburo baja a la entrada del reactor, y a medida que el O_2 se fuera consumiendo se iría adicionando O_2 a la mezcla de reacción. La forma de conseguir un número muy grande de alimentaciones laterales es utilizar un reactor de membrana cerámica, que consigue distribuir al máximo la alimentación de O_2 a lo largo del reactor.

Veldsink y cols. (1992) demostraron que para la oxidación de CO a CO_2 (reacción rápida y exotérmica, que se lleva a cabo en fase gas) un reactor de membrana,

con alimentaciones separadas de los dos reactantes, permite que el proceso sea controlado mucho mejor, ya que algunas de las variables de reacción pueden modificarse con independencia para cada uno de los reactantes (CO y O₂). Estos autores también afirman que en este tipo de reactores es más difícil que se produzcan situaciones incontroladas, porque la velocidad de reacción depende de la velocidad de transporte del reactante permeado, y ésta apenas varía con la temperatura.

En conclusión, un reactor de membrana, en procesos de oxidación total o parcial de hidrocarburos, es un sistema en el que, en un principio, se podría lograr una operación más estable y segura. A continuación se van a presentar resultados que, en efecto, ponen de manifiesto las mejoras del reactor de membrana con respecto al reactor convencional, desde los puntos de vista de la seguridad y de la estabilidad de operación. Las medidas se hicieron en el proceso de A.O.M., algunas de cuyas principales reacciones son las que siguen:



Puede constatarse que las reacciones de combustión (IX.2 y IX.4) tienen una exotermicidad mucho mayor que las de acoplamiento (IX.1 y IX.3). En todo caso, las reacciones transcurren rápidamente a las temperaturas habituales de reacción (700-850 °C), y existe un claro potencial para la inestabilidad térmica, pérdida de control de la reacción o explosión de la mezcla reaccionante. En este apartado se van a presentar medidas obtenidas en estado estacionario y en estado no estacionario.

IX.1.1. Medidas en estado estacionario.

Bajo este epígrafe se van a estudiar, en condiciones aproximadamente comparables, los perfiles de temperatura axiales (medidos como ya se explicó en el capítulo II) que existen en el reactor de membrana (RMCA) y en el reactor convencional (RCAA). Como ya se ha visto, en el RMCA el CH₄ se alimenta a la entrada del reactor mientras que el O₂ permea de un lado al otro de la membrana, en cambio en el RCAA ambos reactantes se coalimentan a la entrada del reactor.

Tabla IX.1. Comparación entre los reactores RCAA y RMCA.

T _N (°C) (i)	690											
REACTOR	RCAA						RMCA					
F (cm ³ /min)	200			300			200			300		
CH ₄ /O ₂	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
X _{CH₄} (iii)	26.8	28.5	38.6	25.5	32.3	-	15.3	19.3	24.6	15.2	17.7	21.6
S _{C₂₊} (iv)	67.5	63.5	54.4	68.5	63.8	-	73.4	70.8	66.4	75.6	73.6	67.3
T _{MAX} (°C) (v)	759	764	773	781	797	-	745	745	752	748	751	755
OPERACIÓN (vi)	E	E	E	E	E	I	E	E	E	E	E	E
T _N (°C)	720											
REACTOR	RCAA						RMCA					
F (cm ³ /min)	200			300			200			300		
CH ₄ /O ₂	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
X _{CH₄}	29.3	33.8	41.8	29.2	-	-	18.6	23.2	29.0	18.2	21.5	29.2
S _{C₂₊}	67.7	63.8	53.4	68.4	-	-	74.3	71.0	63.8	76.5	72.6	66.3
T _{MAX} (°C)	797	803	887	824	-	-	771	776	782	778	783	796
OPERACIÓN	E	E	N	E	I	I	E	E	E	E	E	E
T _N (°C)	750											
REACTOR	RCAA						RMCA					
F (cm ³ /min)	200			300			200			300		
CH ₄ /O ₂	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
X _{CH₄}	30.3	35.4	-	30.2	-	-	19.3	23.6	29.6	19.6	23.3	29.6
S _{C₂₊}	68.1	63.0	-	68.6	-	-	74.2	70.7	64.1	75.9	72.5	65.8
T _{MAX} (°C)	818	834	-	850	-	-	795	796	801	800	805	819
OPERACIÓN	E	E	I	N	I	I	E	E	E	E	E	E

(i) T_N es la temperatura nominal, la de los puntos de consigna.

(ii) F es el flujo total de CH₄ y O₂.

(iii) X_{CH₄} es la conversión de CH₄.

(iv) S_{C₂₊} es el valor de la selectividad total a hidrocarburos.

(v) T_{MAX} es la temperatura máxima que se alcanza en el correspondiente perfil.

(vi) OPERACIÓN: E= estable, N= no estable, I= incontrolable.

En la tabla IX.1 están las condiciones de operación en las que fueron obtenidos los perfiles de temperatura de las figuras IX.1 a IX.6. La forma de estos perfiles dependerá de la energía que se produzca en el reactor y ésta, por un lado, del CH₄ que reaccione ($F_{CH_4} \cdot X_{CH_4} / 100 = \text{cm}^3/\text{s}$ de CH₄ que reaccionan) y, por otro lado, de la selectividad del proceso, de acuerdo con las reacciones IX.1 a IX.4. Como puede verse en dicha tabla la variación de la selectividad al cambiar del reactor RCAA al RCMA, para una conversión dada de CH₄, no es demasiado grande, con lo cual no se tendrá en

cuenta en la discusión venidera el efecto de la selectividad. En las leyendas de las figuras aparece el reactor utilizado, el valor de CH_4/O_2 y la conversión de CH_4 ; por ejemplo, "RMCA-4 15.3" hace referencia a un experimento en reactor de membrana, con una relación $\text{CH}_4/\text{O}_2=4$, en el que se alcanza una conversión de CH_4 del 15.3 %.

En cuanto a la operación, se la denomina "E", estable, cuando se alcanza el estado estacionario y la temperatura de los puntos de control coincide con la de los puntos de consigna; "N", no estable, cuando la operación en estado estacionario es posible, pero no se consigue alcanzar la temperatura de consigna en alguno de los dos puntos de control (ver capítulo II); "I", incontrolable, cuando no puede alcanzarse el estado estacionario y, además, la temperatura se dispara hasta superarse con amplitud la del punto de consigna (en 200 ó 300 °C). En este caso la reacción está fuera de control y, si no se interrumiese el flujo de O_2 , habría muchas posibilidades de que se produjera una explosión en el espacio vacío que precede al lecho de catalizador.

Para el reactor de membrana la operación resultó ser estable en todas las condiciones estudiadas. Para el reactor convencional, en general, al aumentar la temperatura nominal y el valor del flujo y al disminuir el valor de CH_4/O_2 las condiciones de inestabilidad aumentan. En el reactor convencional con un flujo de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ no es posible trabajar con un valor de CH_4/O_2 de 2, ni siquiera a la temperatura nominal de 690 °C; y a la temperatura nominal de 750 °C de las seis condiciones probadas sólo dos conducen a una operación estable.

La estabilidad de la operación está muy ligada a la forma de los perfiles de temperatura. Como puede verse en las figuras IX.1 y IX.2, con la temperatura nominal más baja utilizada (690 °C), en el reactor convencional, con respecto al de membrana, los perfiles son más agudos y los máximos que se alcanzan son considerablemente más altos (ver también la tabla IX.1). Si ahora se observan las figuras IX.3 a IX.6, al aumentar la temperatura nominal la velocidad de reacción aumenta rápidamente y, como consecuencia, los perfiles de temperatura del reactor convencional se agudizan, de modo que la posición de sus máximos (donde se consume casi todo el O_2 alimentado) se acerca a la entrada del reactor. Este efecto se acentúa cuando el flujo total pasa de 200 a $300 \text{ cm}^3/\text{min}$. Así puede verse en la figura IX.3, cuando la temperatura nominal es de 720 °C, el flujo total de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ y el valor de CH_4/O_2 de 2, y en la figura IX.6, cuando la temperatura nominal es de 750 °C, el flujo total de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ y el valor de CH_4/O_2 de 4; en ambas curvas el máximo de temperatura se acerca tanto a la entrada del reactor (en los dos casos está situado en los 2 cm primeros) que la operación no llega a ser estable, la temperatura del punto de control situado a la entrada del reactor no alcanza el punto de consigna. Se trata de una operación inestable; en los dos casos al aumentar el flujo o

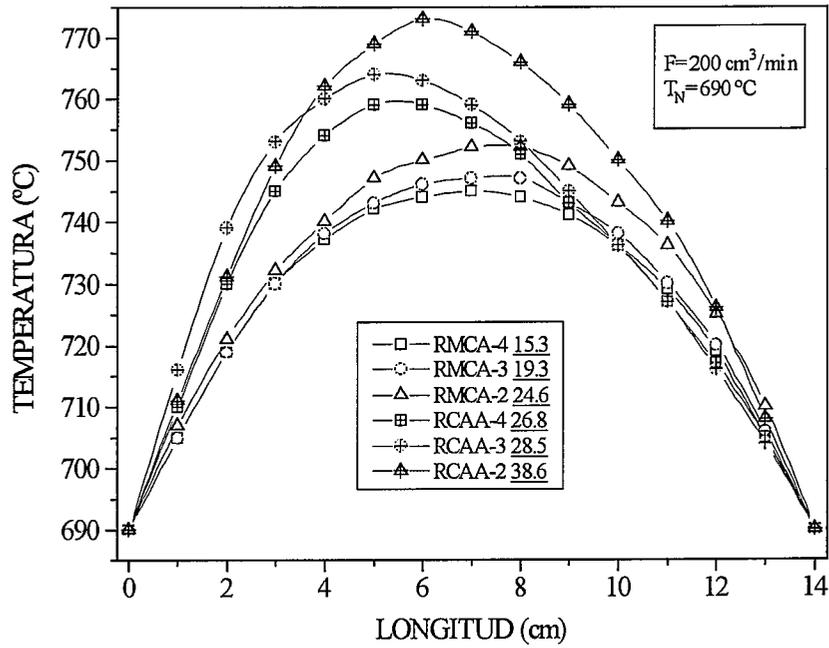


Figura IX.1. RMCA vs. RCAA. Perfiles de temperatura. $F=200 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N=690 \text{ }^\circ\text{C}$.

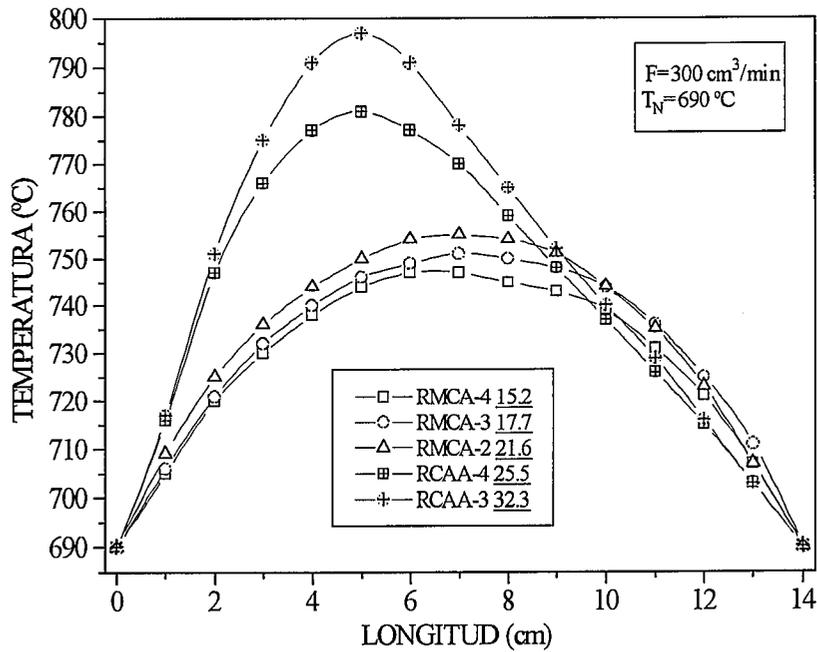


Figura IX.2. RMCA vs. RCAA. Perfiles de temperatura. $F=300 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N=690 \text{ }^\circ\text{C}$.

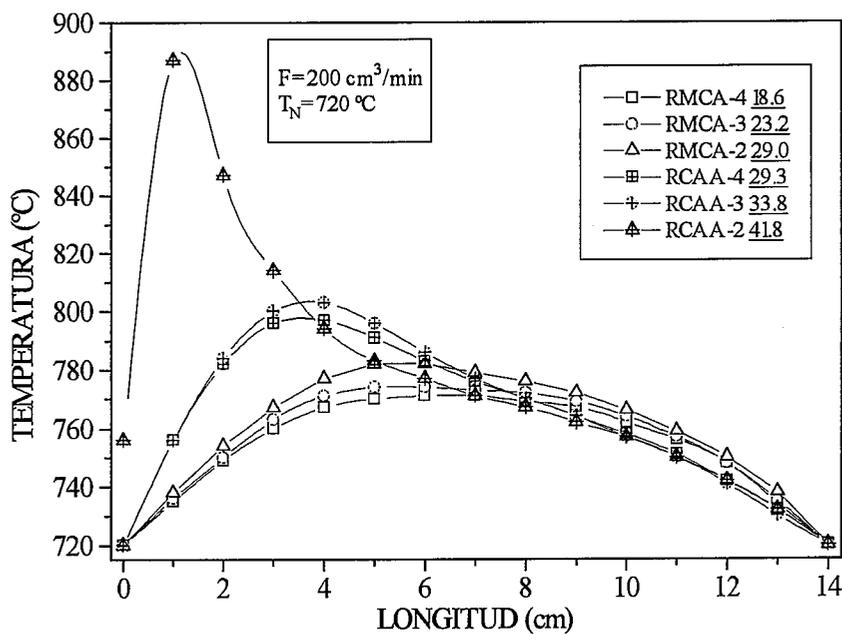


Figura IX.3. RMCA vs. RCAA. Perfiles de temperatura. $F=200 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N=720 \text{ }^\circ\text{C}$.

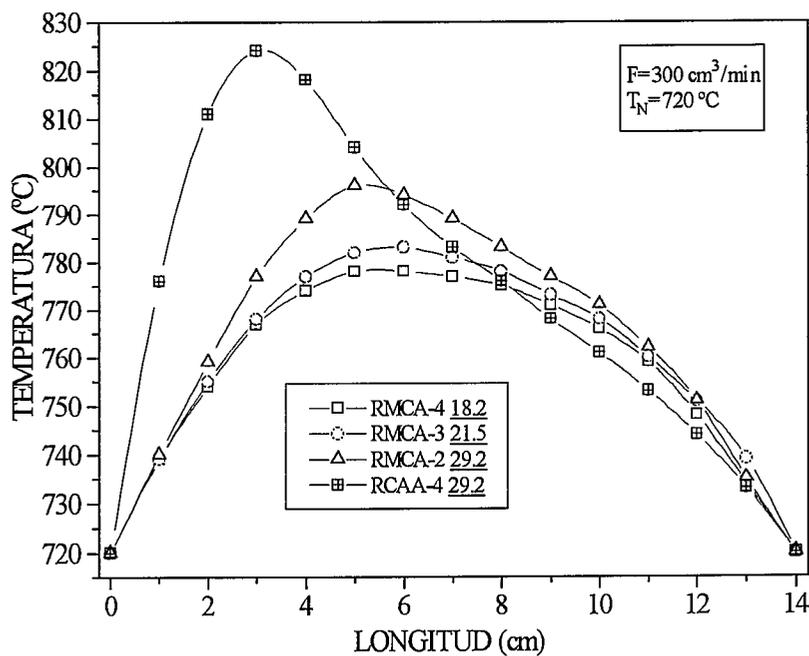


Figura IX.4. RMCA vs. RCAA. Perfiles de temperatura. $F=300 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N=720 \text{ }^\circ\text{C}$.

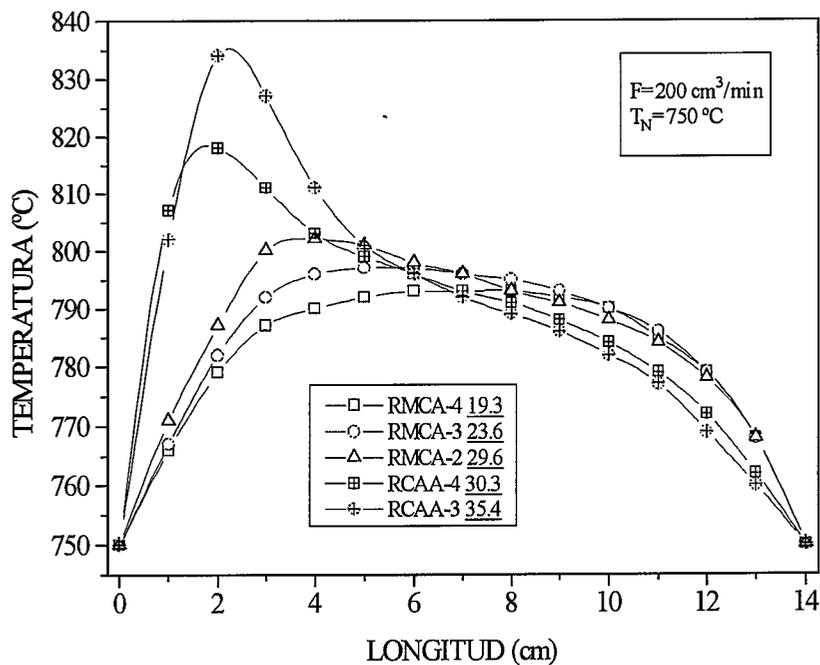


Figura IX.5. RMCA vs. RCAA. Perfiles de temperatura. $F=200 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N=750 \text{ }^\circ\text{C}$.

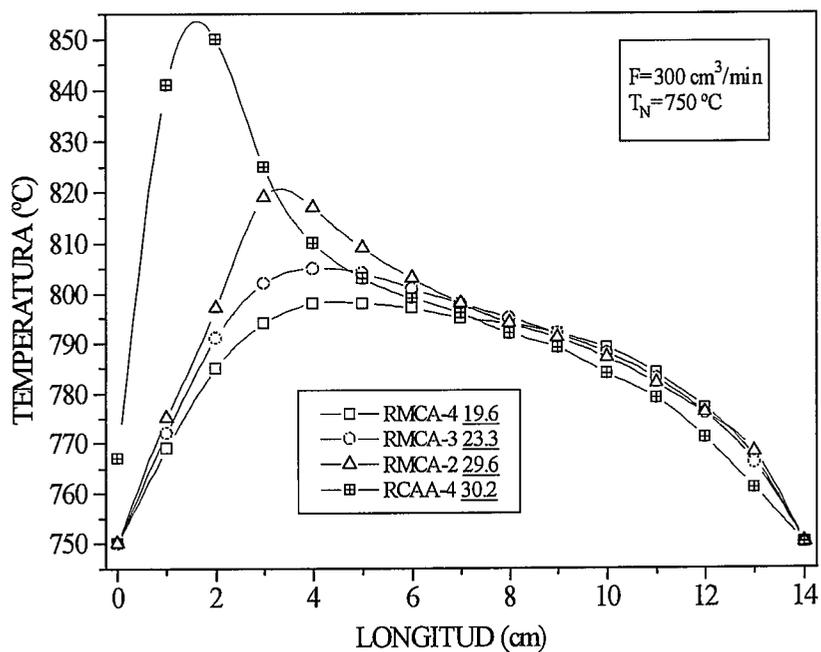


Figura IX.6. RMCA vs. RCAA. Perfiles de temperatura. $F=300 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N=750 \text{ }^\circ\text{C}$.

al disminuir el valor de CH_4/O_2 la operación se hace incontrolable, bastando un ligero aumento de la presión (por ejemplo, debido a un taponamiento) para que el consiguiente aumento de las presiones parciales de CH_4 y O_2 descontrola el sistema.

Tabla IX.2. Comparación entre los reactores RCAA, RMCA y RM2A. $T_N = 750\text{ °C}$.

REACTOR	RCAA	RCAA	RMCA	RMCA	RM2A	RM2A	RM2A
F (cm ³ /min)	200	200	300	300	200	200	200
CH ₄ /O ₂	4	3	4	3	5.25	3.55	2.57
X _{CH₄} (%)	30.3	35.4	19.6	23.3	26.2	32.9	39.9
S _{C₂⁺} (%)	68.1	63.0	75.9	72.5	69.1	63.2	56.1
T _{MAX} (°C)	818	834	800	805	813	822	830
cm ³ /s CH ₄ (i)	48.5	53.1	47.0	52.4	44.0	51.3	57.4
Curva (ii)	RCAA 48.5	RCAA 53.1	RMCA 47.0	RMCA 52.4	RM2C 44.0	RM2C 51.3	RM2C 57.4

(i) cm³/s de CH₄ que reaccionan = $F_{CH_4} \cdot X_{CH_4} / 100$.

(ii) Curvas de la figura IX.7.

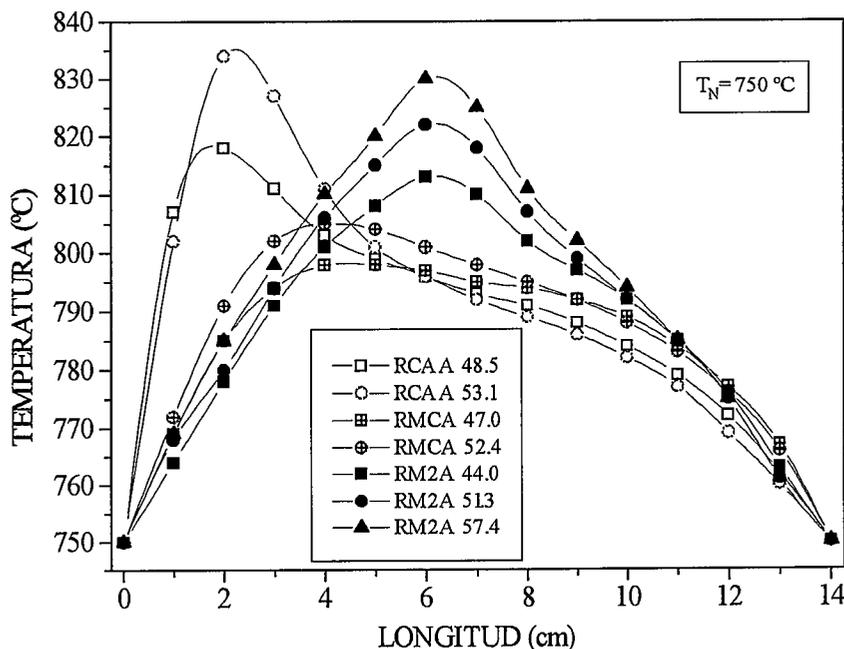


Figura IX.7. Perfiles de temperatura para los reactores RCAA, RMCA y RM2A. $T_N = 750\text{ °C}$.

Por último, en la figura IX.7 se representan perfiles de temperatura para los reactores RCAA, RMCA y RM2A (como ya se describió, reactor mixto con la pared del lecho de catalizador impermeable en su segunda mitad) para valores muy próximos de cantidad de CH_4 reaccionado, como puede verse en la tabla IX.2. Todos ellos fueron obtenidos a la temperatura nominal de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y en operación estable.

En la figura IX.7 se puede adivinar la procedencia de los perfiles por su forma. Los que tienen un máximo agudo en la primera parte del reactor corresponden, como se acaba de ver, al reactor RCAA; aquéllos cuya forma es roma son del reactor RMCA; y los que presentan una forma aguda con máximo centrado son del reactor mixto RM2C. En este último caso el máximo del perfil de temperatura coincide con el máximo de concentración de O_2 que tiene que estar al comienzo de la zona de pared impermeable, como se expuso en la introducción del capítulo VI. Si ahora se comparan los datos de las columnas 3, 5 y 6 de la tabla IX.2, con cantidades casi iguales en cm^3/min que reaccionan de CH_4 (53.1, 52.4 y 51.3, respectivamente para los reactores RCAA, RMCA y RM2A), se verá que los máximos de sus perfiles son: 834, 805 y $822\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del reactor convencional el máximo del perfil, para una misma cantidad de CH_4 convertida en cm^3/min , tiene el mayor valor y está situado en la primera parte del reactor (ver figura IX.7), próximo a la entrada y capaz de desestabilizar el punto de control.

En el caso del reactor mixto el perfil tiene una forma muy aguda, como en el reactor convencional, pero la situación centrada de su máximo hace que el reactor proporcione una operación sin atisbos de inestabilidad. Esto último puede verse en el capítulo VI en el que un reactor mixto RM2C llega a trabajar con cantidades de CH_4 convertidas de 95-100 cm^3/min .

IX.1.2. Medidas en estado no estacionario.

Ya se ha indicado que es posible impedir la explosión de una mezcla combustible si se mantiene la concentración de O_2 por debajo de un cierto nivel. En la operación industrial es frecuente reducir la concentración de O_2 mediante la adición de un gas inerte en proporciones adecuadas (inertización). Es obvio que si se produce un fallo en el sistema que conduzca a la interrupción del suministro de inerte se produce una condición de alto riesgo.

Se va a ver aquí la respuesta comparada de los reactores convencional y de membrana ante una situación simulada en la que se produce la pérdida repentina del inerte presente en la corriente de gas que se alimenta al reactor. Con el fin de evitar condiciones peligrosas en el laboratorio estos experimentos se llevaron a cabo a

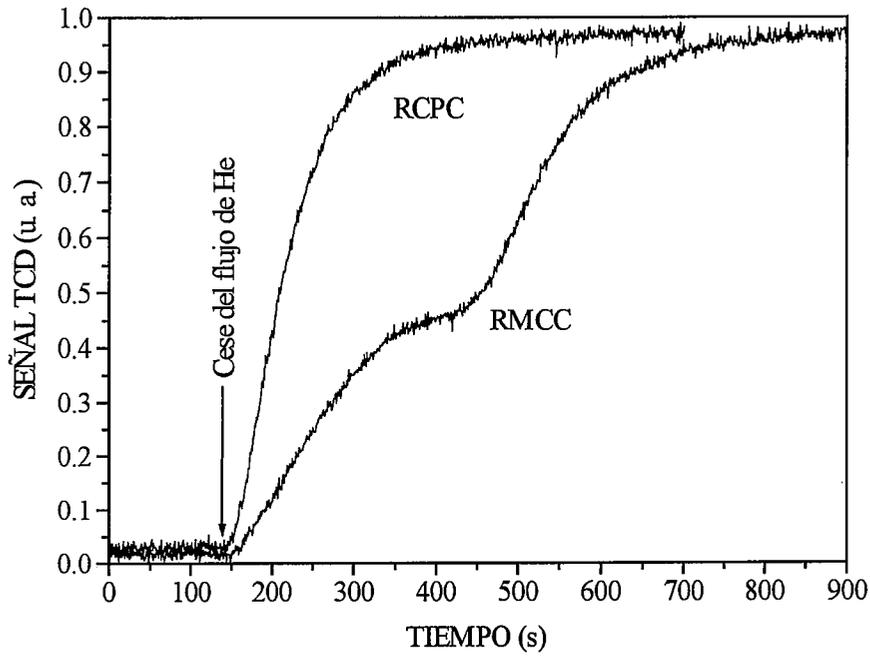


Figura IX.8. RMCC vs. RCPC. Medidas en estado no estacionario simulando una situación de riesgo. $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{He} = 3/1/4$, $F = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

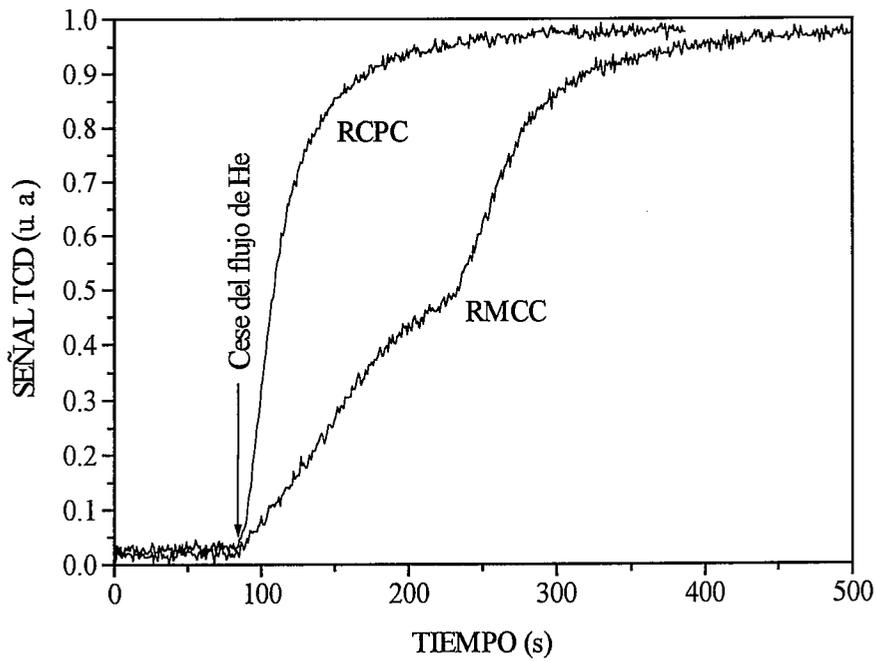


Figura IX.8. RMCC vs. RCPC. Medidas en estado no estacionario simulando una situación de riesgo. $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{He} = 3/1/4$, $F = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

temperatura ambiente utilizando CH_4 , He y N_2 (en vez de O_2) en la siguiente relación: $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{He} = 3/1/4$. En el caso del reactor convencional los tres gases eran coalimentados a la entrada del reactor, y en el reactor de membrana He y N_2 (simulando mezclas He/ O_2) permeaban juntos a través de la membrana, mientras que el CH_4 era alimentado a la entrada del reactor. En un momento determinado se corta el flujo de inerte (He) y se observa la respuesta que se produce en una celda de conductividad térmica (TCD), cuya señal depende de la concentración de los gases a la salida del reactor.

En la figura IX.8 se muestran los resultados para un flujo total del $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Puede observarse como la señal del TCD en ambos tipos de reactores evoluciona tras la perturbación alcanzando un valor final cercano a 1. Si, por ejemplo, la mezcla gaseosa alcanzase una concentración peligrosa para una concentración de O_2 correspondiente a un valor de 0.6 en la señal del TCD, la figura IX.8 muestra que haría falta mucho más tiempo en el reactor de membrana para alcanzar ese valor límite, 492 s frente a 224 s en el reactor convencional. Al duplicar el flujo total, pasando de 100 a $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ (figura IX.9), la inercia de los dos reactores para que la señal del TCD alcance el valor de 0.6 es menor (248 s para el reactor de membrana frente a 115 s en el reactor convencional), aunque las tendencias se mantienen. Por tanto, el reactor de membrana proporciona un valioso tiempo extra para tomar acciones correctoras. En otras palabras, el reactor de membrana presenta una mayor tolerancia a errores.

El comportamiento que exhibe el reactor de membrana frente al reactor convencional es debido a que la cámara que alberga al O_2 a presión en el lado de la carcasa ocasiona un retraso en la propagación, al otro lado de la pared porosa, de cualquier perturbación en la composición de la mezcla gaseosa alimentada. Si fuera necesario un mayor retraso para un proceso dado se podría conseguir aumentando el volumen de la cámara de O_2 , o bien reduciendo el flujo de permeación de la membrana (es decir, manipulando su estructura como se vio en el capítulo II), lo que supondría utilizar mayores presiones en la cámara de O_2 .

En los capítulos anteriores se ha visto como los reactores de membrana eran superiores a los convencionales al conseguir, en un gran número de condiciones de reacción, cierta mejora en la selectividad a hidrocarburos, y por tanto en el rendimiento, para una conversión de CH_4 dada. Como se acaba de comprobar en los apartados IX.1.1 y IX.1.2, el reactor de membrana tiene también ventajas importantes sobre el reactor convencional desde el punto de vista de la seguridad. La alimentación gradual de O_2 evita, o hace que disminuya, la formación de puntos calientes, lo cual mejora la estabilidad y controlabilidad del reactor. Además aleja al reactor de los intervalos de inflamabilidad al mantener una baja concentración de O_2 en la mezcla reaccionante. Por

otra parte, ante un posible fallo en la alimentación de alguno de los reactantes, el reactor de membrana concedería más tiempo que el reactor convencional para tomar acciones de corrección o poner en marcha una parada de emergencia. Todo esto hace que el reactor de membrana posea una mayor seguridad intrínseca que el reactor convencional.

IX.2. Utilización del reactor de membrana en la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.).

La deshidrogenación oxidativa de alcanos de pocos átomos de carbono representa una ruta alternativa para obtener las olefinas correspondientes que no requiere un aporte de calor externo, a diferencia de los procesos habituales de deshidrogenación. Por otra parte, dado que estas reacciones no tienen la limitación de la conversión por el equilibrio termodinámico (característica de las reacciones de deshidrogenación), existe un renovado interés en el desarrollo de este tipo de procesos. En general, cualquier deshidrogenación oxidativa de alcanos puede ser considerada como una deshidrogenación simple seguida de la combustión del H_2 producido, es decir:



En las ecuaciones IX.5 a IX.7 se indican entre paréntesis los ΔH_{298}° (kJ/mol) para el caso en que $n=2$, es decir, para las reacciones del C_2H_6 .

El etileno es producido en su mayor parte a partir del craqueo de naftas y de la deshidrogenación de C_2H_6 , ambas reacciones son homogéneas en fase gas. La deshidrogenación convencional de C_2H_6 es una reacción endotérmica y ha de transcurrir a altas temperaturas para obtener conversiones aceptables (60 % a 827 °C), además se puede formar coque (para evitar esto se añade vapor de agua). El proceso de deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.) es exotérmico y transcurre a temperaturas menores de 700-750 °C. Esta reacción también tiene interés por ser parte del proceso de acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.).

Los primeros trabajos de deshidrogenación oxidativa de C_2H_6 son de la década de los 70 (ver por ejemplo el trabajo de Ward y cols. (1977)), si bien se pueden encontrar trabajos realizados en la década de los 30 concernientes a la deshidrogenación oxidativa de otros alcanos. Sin embargo, ha sido en los últimos años cuando este proceso ha

tomado nuevo interés, en parte por la importancia potencial del A.O.M. para el que la deshidrogenación de C_2H_6 es una reacción en serie. Esto es así hasta el punto de que se utilizan los mismos catalizadores en la D.O.E. que en el A.O.M., capaces también de activar al C_2H_6 . En este último caso se han utilizado temperaturas más bien altas (700-775 °C), similares a las del A.O.M., en lugar de los valores normales en la D.O.E. (tan bajas como 450-500 °C).

Según Eastman y cols. (1990), la D.O.E. no es un proceso viable porque no logra escapar de las restricciones que el equilibrio impone para la conversión del C_2H_6 . De todos modos, hay indicios de que el reactor de membrana podría tener alguna ventaja frente al reactor convencional, en lo que atiende a los órdenes de reacción con respecto a la presión parcial de O_2 . Así, Erdöhelyi y Solymosi (1990), con el catalizador V_2O_5/SiO_2 y utilizando como oxidante N_2O , encuentran unos órdenes de reacción con respecto a la presión parcial de oxidante de 0.6 para la reacción de formación del C_2H_4 , de 0.6 para la de oxidación a CO y de 0.79 para la de combustión total a CO_2 . Por su parte, Kennedy y Cant (1992), con el catalizador $Ce_2(CO_3)_3-Na$, encuentran unos órdenes de reacción con respecto a la presión parcial de O_2 de 0.17 para la formación del C_2H_4 y de 0.36 para la combustión a CO_2 . Esto quiere decir que, como en el caso del A.O.M., bajas concentraciones de O_2 , proporcionadas por un reactor de membrana, favorecerían la reacción de deshidrogenación oxidativa del C_2H_6 frente a su oxidación completa a CO_x .

En la tabla IX.3 se ofrece una selección de algunos de los resultados obtenidos para esta reacción por diferentes autores.

El catalizador que se utilizó en los experimentos de D.O.E. fue el Li/MgO, antes utilizado por Morales y Lunsford (1989), como se ha mostrado en la tabla IX.3. Según estos autores, la diferencia más significativa entre el CH_4 y el C_2H_6 estriba en que éste es más propenso a ser oxidado en la fase homogénea a las temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción catalítica, a 674 °C como puede verse en la tabla IX.3. En esas condiciones, en la práctica, se agota todo el O_2 . Para Morales y Lunsford, en términos absolutos, el catalizador Li/MgO es alrededor de 1 orden de magnitud más activo para la conversión de C_2H_6 que para la conversión de CH_4 , a 650 °C, e incluso el C_2H_6 reacciona unas 3 veces más rápido que el C_2H_4 , ya que las energías del enlace C-H son 98 y 108 kcal/mol, respectivamente, para el C_2H_6 y el C_2H_4 . Según Shamsi (1993), las reactividades relativas para la reacción homogénea y para catalizadores que contengan óxidos reducibles están en el siguiente orden: $C_2H_4 > C_2H_6 \gg CH_4$, y este orden se altera del siguiente modo: $C_2H_6 > C_2H_4 \gg CH_4$ para un catalizador no reducible como el Na/ Sm_2O_3 , en la línea de lo afirmado por Morales y Lunsford (1989).

Se han realizado experimentos tanto sin catalizador como con catalizador, y en este caso siempre usando el Li/MgO. En la mayoría de los casos, el objetivo de los experimentos fue comparar el funcionamiento de los reactores de membrana con el del reactor convencional.

Tabla IX.3. Algunos de los resultados obtenidos por diversos autores en la D.O.E.

Catalizador (i)	C ₂ H ₆ :O ₂ :I	T (°C)	W/F	X _{C₂H₆}	X _{O₂}	S _{C₂H₄}	S _{C₂+}	Referencia
-	2:1:22	625	260 h ⁻¹	3.6	5.7	91.3	81.3	Morales y Lunsford, 1989
	2:1:22	674	260 h ⁻¹	70.3	97.1	49.8	49.8	
3 % Li/MgO	2:1:22	625	260 h ⁻¹	53.9	99.4	63.8	69.4	
	2:1:22	650	260 h ⁻¹	56.6	99.8	59.8	69.7	
-	2.1:1:25	775	-	75	90	70.8	72.8	Ahmed y Moffat, 1990a
4 % Ba/SiO ₂	2.1:1:25	775	0.4	74	95	70.0	73.0	
5 % Mn/3.5 % Na/SiO ₂	2.1:1:25	775	0.4	73	95	70.3	72.9	Ahmed y Moffat, 1990b
Dy ₂ O ₃ /Li ⁺ -Mg-Cl (ii)	1:1:0.62	570	10	81.3	-	76.2	77.7	Conway y cols., 1991
-	1.7:1:16	750	-	6.5	5.6	96.5	96.5	Burch y cols., 1992
Sm ₂ O ₃	1.7:1:16	750	0.1	55.6	-	66.4	66.4	
Na ₂ Ca ₂ Bi ₃ O ₄ Cl ₆	1.7:1:16	750	0.1	24.7	21.4	98.0	98.0	
NaBi ₃ O ₄ Cl ₂	1.7:1:16	750	0.1	6.5	5.6	98.6	98.6	
SrTi _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	2.4:1:3.8	850	1.2	72.1	-	72.1	-	
2 % Na/Ce ₂ (CO ₃) ₃	3:1:26	759	0.69	38	99	70	70	Kennedy y Cant, 1992
α-NiMoO ₄	1:1.2:4.5	600	0.12	30.7	-	51.3	51.3	Kaddouri y cols., 1993
20 % Cr(III) /Montmorillonita	2:1:3.8	500	0.085	37.0	-	26.0	26.0	Olivera y cols., 1993
25 % B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	1:1:100	550	-	36.0	-	81.0	81.0	Cucinieri y cols., 1993
Pt/monolito (iii)	2.5:1.5:1	975	6 10 ⁵ h ⁻¹	92	-	70	-	Huff y Schmidt, 1993
-	2:1:2	580	1500 h ⁻¹	23.1	26.4	84.9	87.8	Shamsi, 1993
	2:1:2	610	1500 h ⁻¹	58.6	99.3	54.2	61.6	
4.3 % Ni/SiO ₂	2.6:1:29	450	3.6 h ⁻¹	4.0	-	80	-	Ducarne y Martin, 1994
MgVAPO-5 (iv)	1:2:22	600	14.9	28.7	-	59.7	-	Concepción y cols., 1994
Li/Cl/MgO, Cl/Li ≥ 9	1:1:0.62	620	5.2	75	-	77	-	Wang y cols., 1995

(i) Los porcentajes son en peso. Las unidades de W/F son g·s/cm³, de no ser así se expresa en h⁻¹. C₂H₆:O₂:I es la relación molar en la alimentación de C₂H₆, O₂ e I (inerte).

(ii) 35.4 g MgO + 14.8 g LiNO₃ + 8.4 g NH₄Cl + 2 g Dy₂O₃.

(iii) Se trata de un monolito cerámico recubierto de Pt.

(iv) Aluminofosfato de V y Mg.

IX.2.1. Experimentos sin catalizador.

Se va a analizar una serie de experimentos realizados con el reactor vacío de catalizador, es decir, con la misma filosofía de los experimentos previos del capítulo III. Estos experimentos van a revelar que al pasar de una determinada temperatura la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.) transcurre en fase homogénea con una alta eficacia, al menos en lo que toca a conversiones de C_2H_6 y de O_2 . En la tabla IX.4 se presentan los experimentos sin catalizador llevados a cabo en reactor de membrana (RMCA) y en reactor convencional (RCAA), ambos anulares. En todos los casos el flujo total fue de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los resultados de tales experimentos se muestran en las figuras IX.10 a IX.13. Los cálculos de conversiones y selectividades se hicieron tal como se expuso en el capítulo II. Las membranas utilizadas fueron preparadas siguiendo las pautas del capítulo II; la membrana tipo para la D.O.E habría sido expuesta a iguales pretratamientos que la membrana tipo para el A.O.M.: tres ciclos de inmersión en sol de sílice y un ciclo de impregnación con Li_2CO_3 .

Tabla IX.4. RMCA vs. RCAA. Experimentos llevados a cabo sin catalizador. $F= 200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Reactor	T_N (°C)	Curvas de las figuras IX.10-11
RMCA	590	RMCA590
RMCA	620	RMCA620
RMCA	650	RMCA650
RMCA	680	RMCA680
RCAA	590	RCAA590
RCAA	620	RCAA620
RCAA	650	RCAA650
RCAA	680	RCAA680

En realidad, como resultados en fase gas sólo se pueden considerar a los obtenidos en el reactor convencional con pared de alúmina sinterizada, sin apenas superficie que pueda contribuir a la reacción (como se vio en el capítulo III para el caso del A.O.M.). También en este caso tal hecho queda demostrado, si se observan las conversiones de CH_4 y de O_2 en las figuras IX.10 y IX.11, que a 590 °C en el reactor RCAA (que podría representar la reacción en fase gas) apenas hay reacción, mientras que en el RMCA se obtienen conversiones de C_2H_6 y de O_2 cercanas al 5 y 20 %, respectivamente.

respectivamente. En suma, la alúmina porosa que constituye el reactor de membrana es capaz de activar al C_2H_6 incluso a temperaturas nominales de 590 °C.

Al aumentar la temperatura 30 °C la conversión en el reactor de membrana es todavía mayor que en el convencional. Sin embargo, cuando la temperatura nominal alcanza el valor de 650 °C, y después el de 680 °C, se invierte la tendencia y el reactor convencional se vuelve más activo que el de membrana, logrando convertir hasta el 95 % del O_2 alimentado. Sucede que a 650 y 680 °C la entrada del reactor convencional está lo bastante caliente como para poder iniciar la reacción. La temperatura del reactor crece con rapidez con el consumo de O_2 , cuya concentración es máxima precisamente a la entrada. De esta manera, en el reactor convencional, con una alta velocidad de reacción desde la entrada y todo el O_2 disponible desde el inicio del lecho, se pueden lograr conversiones mayores, que es el comportamiento habitual ya mostrado para el caso del A.O.M.

En cuanto a las selectividades para una conversión dada de C_2H_6 , son siempre mayores en el reactor convencional, tanto la selectividad a C_2H_4 (figura IX.12) como la selectividad a hidrocarburos totales (figura IX.13). Parece que la alúmina de la membrana cataliza más la combustión, con respecto a la que se da en la propia fase gas, pero las selectividades a hidrocarburos no llegan a ser tan bajas como las que se obtenían en los ensayos en blanco del A.O.M. Hay que tener en cuenta que la reacción en fase gas tiene una contribución mucho mayor en la oxidación del C_2H_6 que en la oxidación del CH_4 . Esto origina que, en lo que corresponde al C_2H_6 , los productos de su oxidación completa queden diluidos entre los originados en la abundante reacción homogénea, cosa que no sucedía en la oxidación del CH_4 , cuya reacción en fase gas (en tubo de alúmina sinterizado) era mucho menos importante en las condiciones estudiadas en el capítulo III. En las dos figuras IX.12 y IX.13 parece que los resultados del reactor de membrana sin catalizador podrían llegar a igualar a los del reactor convencional a conversiones de C_2H_6 altas.

IX.2.2. Experimentos sin catalizador. Formación de coque.

Un inconveniente importante del proceso industrial de craqueo térmico de C_2H_6 es la formación de coque, para evitarla se introduce vapor de agua en la alimentación, pero esto aumenta el coste de operación del proceso industrial. La D.O.E. puede ser también desde el punto de vista de la formación de coque una alternativa a la deshidrogenación térmica tradicional del C_2H_6 . El O_2 que se alimenta en la D.O.E. no sólo convertiría al proceso en autotérmico, sino que también facilitaría la operación al

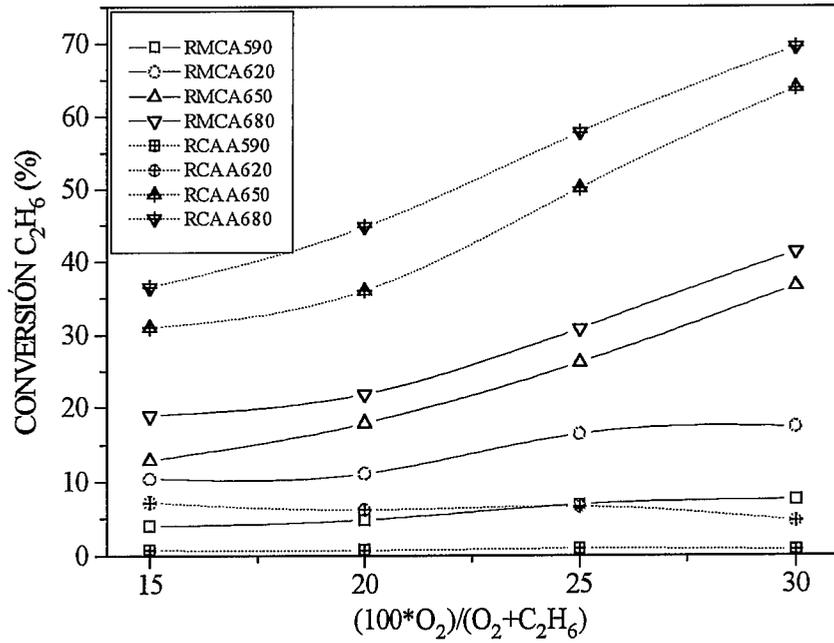


Figura IX.10. Conversión de C_2H_6 frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$ para los experimentos de la tabla IX.4 sin catalizador. $F = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

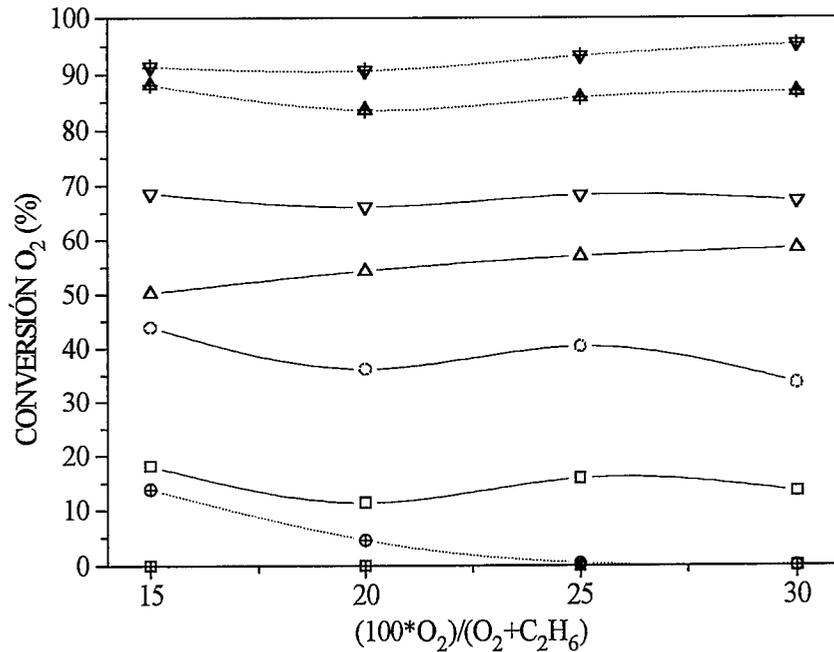


Figura IX.11. Conversión de O_2 frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IX.10.

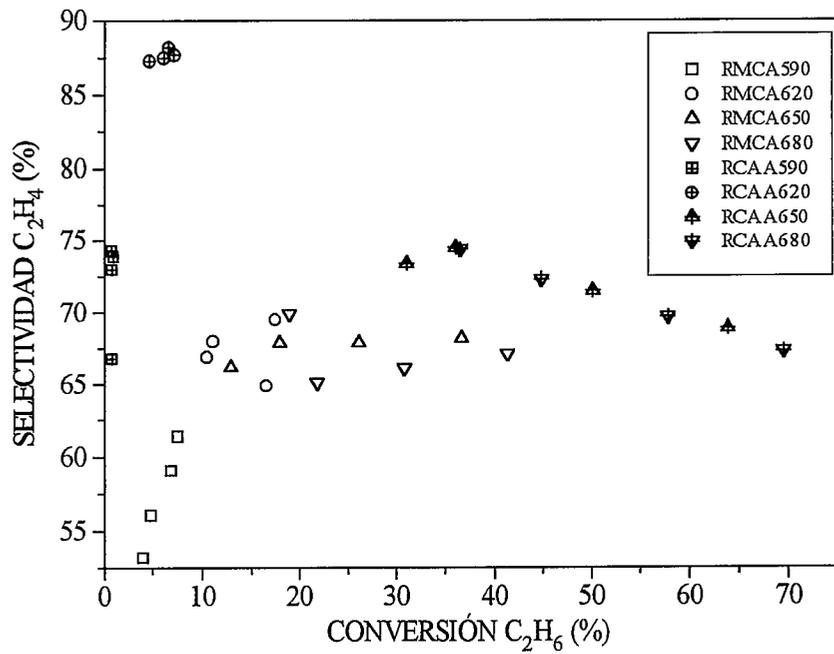


Figura IX.12. Selectividad a C₂H₄ frente a conversión de C₂H₆ para los experimentos de la tabla IX.4 sin catalizador. F= 200 cm³/min.

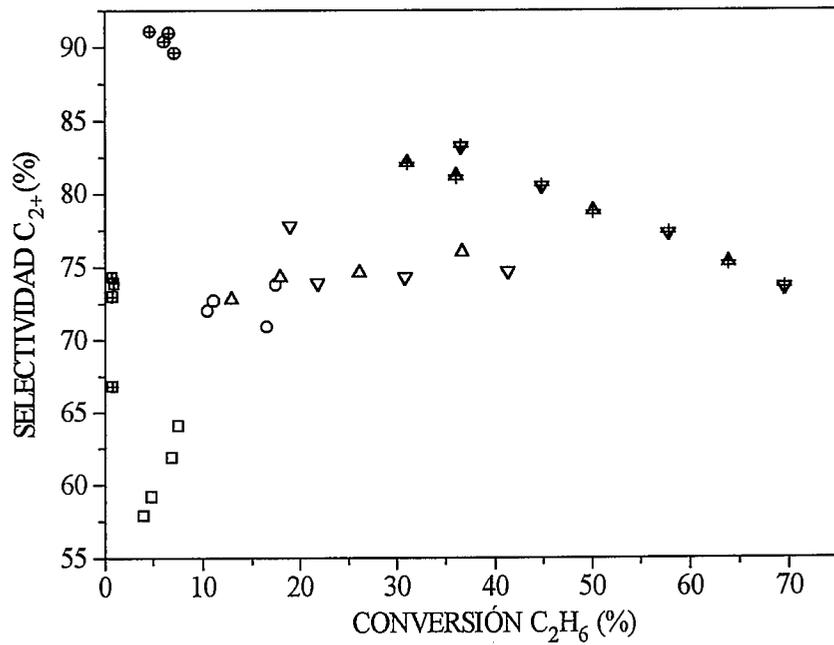


Figura IX.13. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de C₂H₆. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IX.12.

gasificar el coque que pudiera formarse. En este apartado no se ha utilizado catalizador, pero los resultados serán válidos también cuando el reactor se cargue con catalizador.

La idea del experimento, cuyos resultados pueden observarse en las figuras IX.14 y IX.15, es lograr una operación del reactor estable, sin formación de coque, a base de utilizar O_2 , de modo que parte del O_2 se invierta en producir deshidrogenación oxidativa y parte en quemar el coque producido en el craqueo térmico. En las figuras IX.14 y IX.15 se muestran los resultados del experimento, realizado sin catalizador, con el 20 % del O_2 total utilizado coalimentado con el C_2H_6 y el 80 % del O_2 restante permeado a través de la membrana. Se precisa coalimentar algo de O_2 para evitar la formación de coque corriente arriba del primer punto de control, donde no llega el O_2 a través de la membrana. Este experimento se llevó a cabo con un flujo total de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, a la temperatura nominal de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Se eligió esta temperatura, mayor que las del apartado anterior (que serían las comunes en la D.O.E.), para acercarse a las condiciones industriales del craqueo térmico en las que se forma coque.

En la figura IX.14 se muestran los perfiles de temperatura para tres valores de relación C_2H_6/O_2 . Hay que recordar que la deshidrogenación térmica es un proceso endotérmico y que la deshidrogenación oxidativa es exotérmica. Por esto, el perfil que corresponde a un valor de C_2H_6/O_2 de $7/3$ tiene una menor área bajo la curva que los otros dos. En este caso sucede que el punto caliente, en el que reacciona el O_2 coalimentado, llega a trasladarse corriente arriba del primer punto de control de temperatura, cuyo valor se mantiene en $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en parte debido a la energía liberada en la deshidrogenación oxidativa. Para valores de C_2H_6/O_2 de 4 y 9 la forma de los perfiles de temperatura es la que impone el horno.

En la figura IX.15 se representan las conversiones de C_2H_6 y de O_2 y las selectividades a C_2H_4 , C_2+ y a H_2 , esta última calculada como el cociente entre los moles de H_2 en los gases de salida y tres veces los moles de C_2H_6 reaccionados. Los valores de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$ de 10, 20 y 30 corresponden a valores de C_2H_6/O_2 de 9, 4 y $7/3$, respectivamente. Nótese que la conversión de O_2 es casi total en todos los casos excepto cuando se llega al 30 % de O_2 en la alimentación, con una conversión de O_2 del 96 %. Es decir, en este último caso sobra O_2 , con lo cual se asegura la presencia de O_2 en todas las partes del reactor en las que pueda formarse coque.

Después de cada uno de los experimentos con 20, 10 y 5 % de O_2 en la alimentación, realizados en este orden y con una duración aproximada de cada uno de 135-140 min (lo que supondría unos 22-26 g de C_2H_6 alimentados), se quemó el coque recogiendo los gases de la combustión (CO y CO_2) en un contenedor flexible de plástico

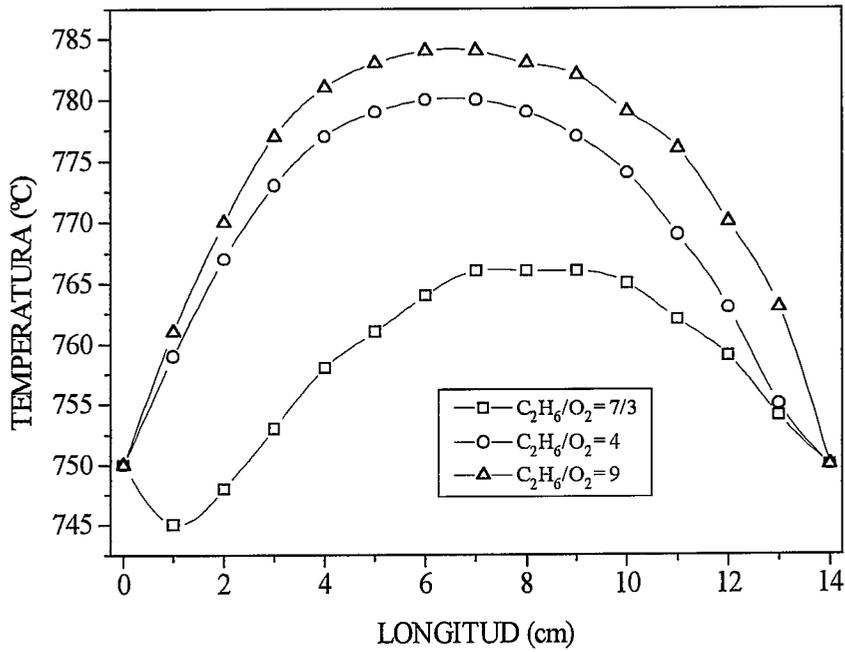


Figura IX.14. Perfiles de temperatura para los casos en que se contempla la formación de depósitos carbonosos. $F= 150 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N= 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

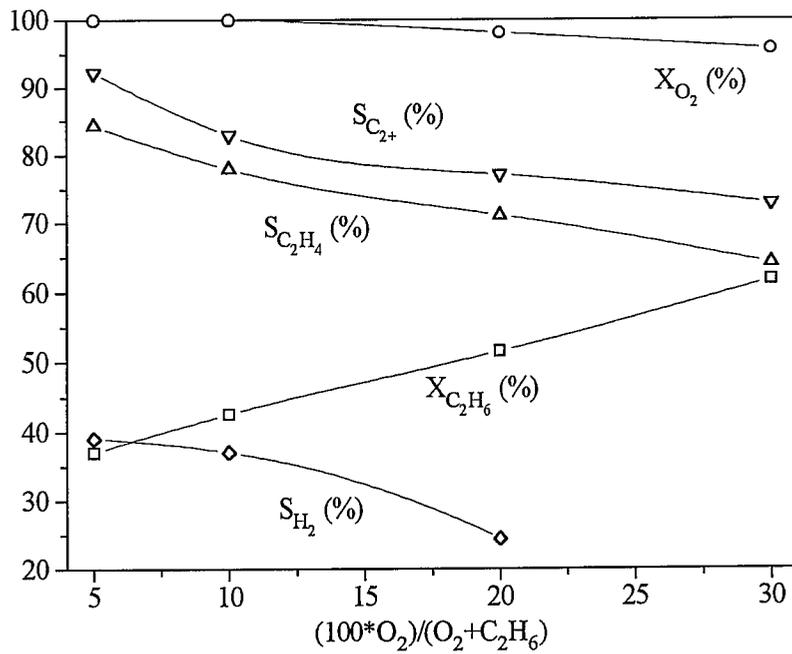


Figura IX.15. Conversiones y selectividades para los casos en que se contempla la formación de depósitos carbonosos. $F= 150 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N= 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

del que se obtenía una muestra para su análisis por cromatografía gaseosa. Este análisis sirve para calcular la masa de coque producida. Cada muestra era obtenida pasando durante 45 min $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de O_2 a través de la membrana, otros $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de O_2 coalimentados con $117 \text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 a la entrada del reactor y, al final, 5 min de flujo de N_2 ($117 \text{ cm}^3/\text{min}$) para barrer el interior del reactor.

En la tabla IX.5 se muestra la masa de coque calculada de cada una de las muestras tomadas durante la combustión del coque formado en los experimentos anteriores. Para el valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ de 30 no se analizó el coque por considerar despreciable su formación en estas condiciones. Para los valores $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ de 10 y de 20 sólo se tomó una muestra, de acuerdo con el protocolo descrito en el párrafo anterior, pero es probable que quedase algo de coque sin quemar. Para el valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ de 5 se tomaron siete muestras, hasta situar el contenido en CO y CO_2 presentes en la última muestra en el límite de precisión del detector del cromatógrafo de gases con el que se hicieron las medidas. Por otra parte, las muestras correspondientes al valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ de 5 llevaban consigo parte del coque formado en los experimentos anteriores. Si bien en el experimento con $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ igual a 20 la cantidad de coque formada era mucho menor que en los otros dos casos, y la que no se llegó a quemar puede ser despreciable.

Tabla IX.5. Coque formado al variar el valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ en la alimentación.

$(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$	1 ^a muestra	2 ^a muestra	3 ^a muestra	4 ^a muestra	5 ^a muestra	6 ^a muestra	7 ^a muestra
30	-	-	-	-	-	-	-
20	0.047 g	-	-	-	-	-	-
10	0.409 g	-	-	-	-	-	-
5	0.714 g	0.403 g	0.255 g	0.171 g	0.035 g	0.014 g	0.009 g

Cuando la formación de coque tiene lugar en el reactor de membrana se acumula en las paredes del reactor, tanto en la pared de alúmina como en la pared de cuarzo de la vaina de los termopares. Debido a esta acumulación de carbono en el interior del reactor no se opera en estado estacionario, hasta el punto de que para el valor de $(100 \cdot \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6)$ de 5 el balance de carbono (calculado como se explicó en el capítulo II) era del 85 %, tomando en cuenta sólo el carbono presente en los gases de salida del reactor.

Como conclusión, cabe sugerir que la deshidrogenación térmica combinada con la deshidrogenación oxidativa del C_2H_6 ó de cualquier otro alcano puede ser una aplicación interesante del reactor de membrana. El reactor de membrana permitiría proveer de O_2 a toda la zona de reacción, con lo que se evitaría así la formación de coque, además de que el proceso podría llegar a ser autotérmico.

IX.2.3. Experimentos con catalizador.

En todos los experimentos de D.O.E. que vienen a continuación se ha utilizado el catalizador Li/MgO.

IX.2.3.1. Influencia de la temperatura en el reactor de membrana.

Tabla IX.6. Resultados en el RMCA con y sin catalizador. $C_2H_6/O_2=3$.

T (°C)	590	620	650	680	590	620	650	680
Catalizador	Li/MgO	Li/MgO	Li/MgO	Li/MgO	-	-	-	-
$X_{C_2H_6}$ (%)	6.3	12.4	25.4	36.8	6.9	16.5	26.1	30.8
X_{O_2} (%)	11.9	24.1	47.0	73.3	15.9	40.3	57.0	68.3
$S_{C_2H_4}$ (%)	71.5	73.9	78.3	75.4	59.1	64.9	67.9	66.1
S_{C_2+} (%)	74.8	80.5	85.4	85.1	61.9	70.9	74.6	74.3
R_{C_2+} (%)	4.7	10.0	21.7	31.3	4.3	11.7	19.5	22.9

En este caso se utilizó un reactor de membrana cerámica anular (RMCA), cuya pared porosa se trató del modo habitual, que fue cargado con 2.74 g de catalizador Li/MgO, el flujo total utilizado fue de $156 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para el mismo valor de C_2H_6/O_2 de 3 y con un flujo algo inferior al utilizado en el apartado anterior (que era de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$), en la tabla IX.6 se comparan los resultados obtenidos para el mismo reactor con y sin catalizador a cuatro temperaturas distintas. Si se mide la actividad del reactor a partir de las conversiones de O_2 y de CH_4 , sorprende que el reactor sin catalizador sea más activo entre 590 y 650 °C. Esto puede ser debido a que las reacciones en fase homogénea y sobre la membrana tienen mucho peso, y la importancia de las primeras será mayor en el reactor en el que haya más volumen vacío. Sin embargo, tal actividad no se traduce en una mayor selectividad a C_2H_4 y a C_2+ , ya que el O_2 convertido de más es para oxidar por completo al C_2H_6 y a los hidrocarburos formados, debido a la actividad de la alúmina de la membrana, como se ha mostrado en el apartado anterior. Se puede constatar lo que se acaba de decir en la última fila de la tabla IX.6 en la que se encuentran los valores del

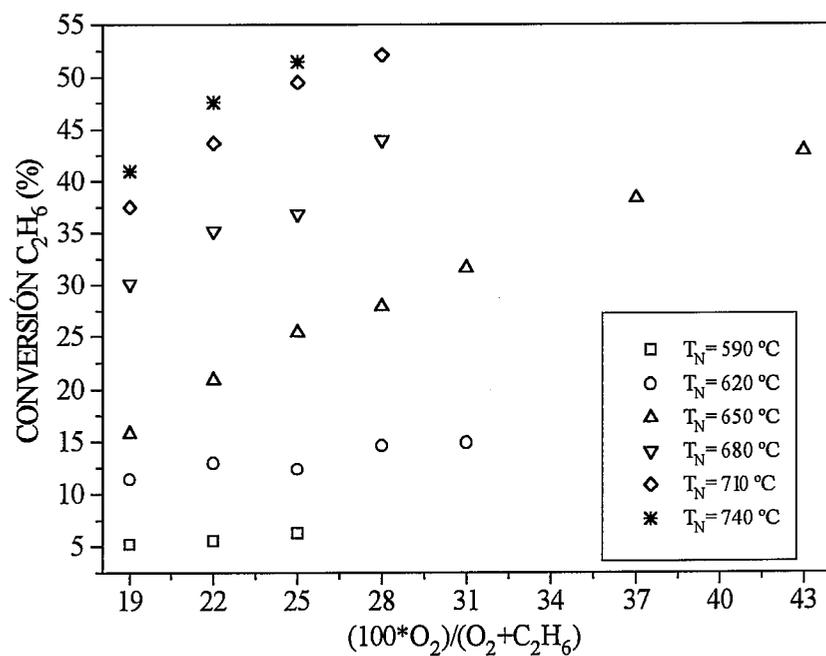


Figura IX.16. Conversión de C₂H₆ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Experimentos con Li/MgO en RMCA. F= 156 cm³/min.

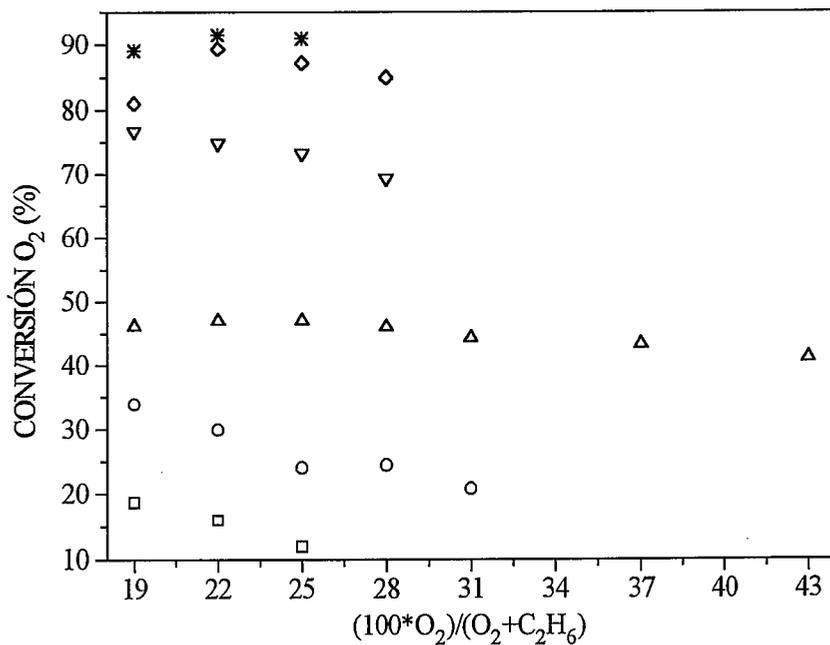


Figura IX.17. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IX.16.

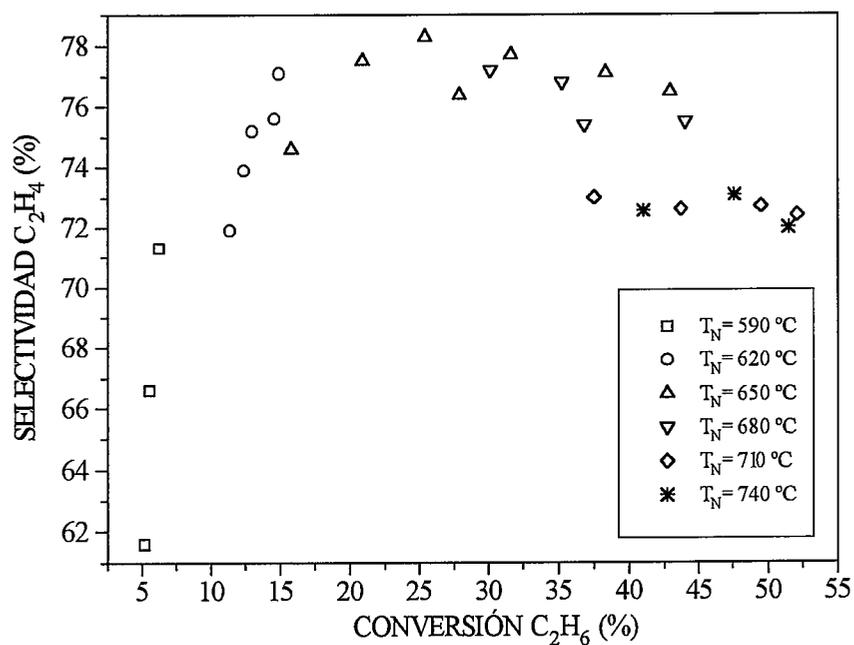


Figura IX.18. Selectividad a C₂H₄ frente a conversión de C₂H₆. Experimentos con Li/MgO en RMCA. F= 156 cm³/min.

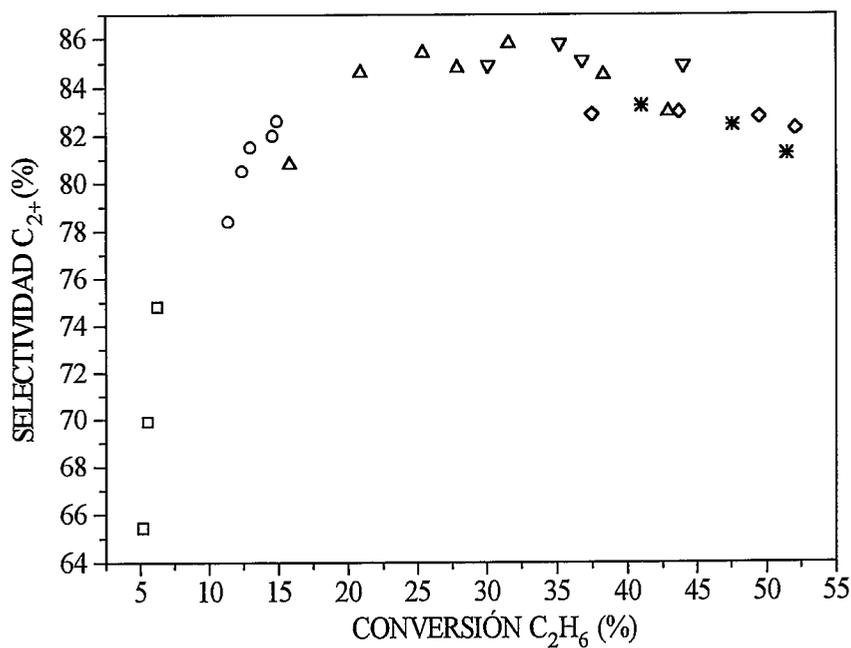


Figura IX.19. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de C₂H₆. Iguales condiciones y leyenda que en la figura IX. 18.

rendimiento a hidrocarburos totales superiores (sin contar el CH_4 que también se produce en la D.O.E.) en el caso en que se utiliza catalizador a 650 y 680 °C. Ya se ha dicho que el catalizador Li/MgO es un catalizador activo para la D.O.E., puede verse que a 680 °C el reactor con catalizador da mayores valores de conversiones de CH_4 y O_2 .

En las figuras IX.16 a IX.19 se representan los resultados del estudio de la influencia de la temperatura realizado para el reactor de membrana usando catalizador. Las curvas de conversión de C_2H_6 frente a la cantidad de O_2 alimentado (figura IX.16) se acercan cada vez más entre sí hasta casi juntarse a 710 y 740 °C, temperaturas para las que, como puede verse en la figura IX.17, las conversiones de O_2 llegan a su valor más alto (alrededor del 90 %).

En cuanto a las selectividades, tanto a C_2H_4 como a C_2^+ (figuras IX.18 y IX.19), ambas pasan por un máximo con la conversión y para las diferentes temperaturas. A temperaturas bajas, 590-620 °C, la poca actividad del reactor es en buena parte no selectiva (oxidación total), debido a la alúmina de la membrana. A temperaturas intermedias, 650-680 °C, la reacción en la fase gas y en el propio catalizador se han activado, de modo que en proporción es menos significativo el efecto la alúmina de la membrana. Al aumentar más la temperatura, 710-740 °C, las selectividades deseadas empiezan a caer con la conversión de C_2H_6 ; aunque el C_2H_4 sea menos activo que el C_2H_6 , para reaccionar con el O_2 sobre catalizadores no reducibles (Morales y Lunsford (1989) y Burch y cols. (1992)), se oxida en su mayor parte a CO y CO_2 . Por tanto, la caída de la selectividad a conversiones altas y temperaturas altas podría deberse a la combustión del C_2H_4 . A pesar de todo lo que se acaba de decir el rendimiento a hidrocarburos totales, que no se refleja en la gráfica, aumenta casi linealmente con la conversión de C_2H_6 para todas las temperaturas estudiadas en este apartado, lo que se debe a la zona de meseta con baja pendiente que presentan las figuras IX.18 y IX.19 a conversiones mayores del 15 %.

IX.2.3.2. Comparación del reactor de membrana y del reactor convencional en el proceso de D.O.E.

En primer lugar, se presentan en la tabla IX.7 las condiciones de operación para todos los experimentos que se van a discutir en este apartado. En esta tabla se introduce un nuevo concepto, el de concentración límite de O_2 , que da una idea de la estabilidad del reactor en las condiciones estudiadas. Puede verse que los reactores de membrana toleran todas las concentraciones de O_2 en el intervalo estudiado, mientras que en los reactores convencionales la concentración permisible de O_2 para una operación estable está casi siempre acotada. Por ejemplo, en el reactor RCAC a flujo de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ se

Tabla IX.7. Comparación entre los reactores de membrana y los convencionales.

Nº	Reactor	T _N (°C)	F (cm ³ /min)	W(g)	Límite (i) de operación estable	Curva	Figuras
1	RM1A	680	200	3.65	-	RM1A-1	IX.21-28
2	RCPA	680	200	3.65	30	RCPA-1	
3	RM1A	650	100	3.65	-	RM1A-2	
4	RCPA	650	100	3.65	40	RCPA-2	
5	RMCC	590	50	5.21	-	RMCC590	IX.29-32
6	RMCC	620	50	5.21	-	RMCC620	
7	RMCC	650	50	5.21	-	RMCC650	
8	RMCC	680	50	5.21	-	RMCC680	
9	RCAC	590	50	5.22	-	RCAC590	
10	RCAC	620	50	5.22	-	RCAC620	
11	RCAC	650	50	5.22	50	RCAC650	
12	RCAC	680	50	5.22	40	RCAC680	
13	RM1C	700	200	5.02	-	RM1C	IX.33-36
14	RCPC	700	200	5.02	35	RCPC	

(i) Se refiere al máximo valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$ que el reactor puede procesar sin que se produzcan inestabilidades importantes. Si no se indica ningún valor significa que se ha conseguido la operación estable incluso a la máxima concentración de O₂.

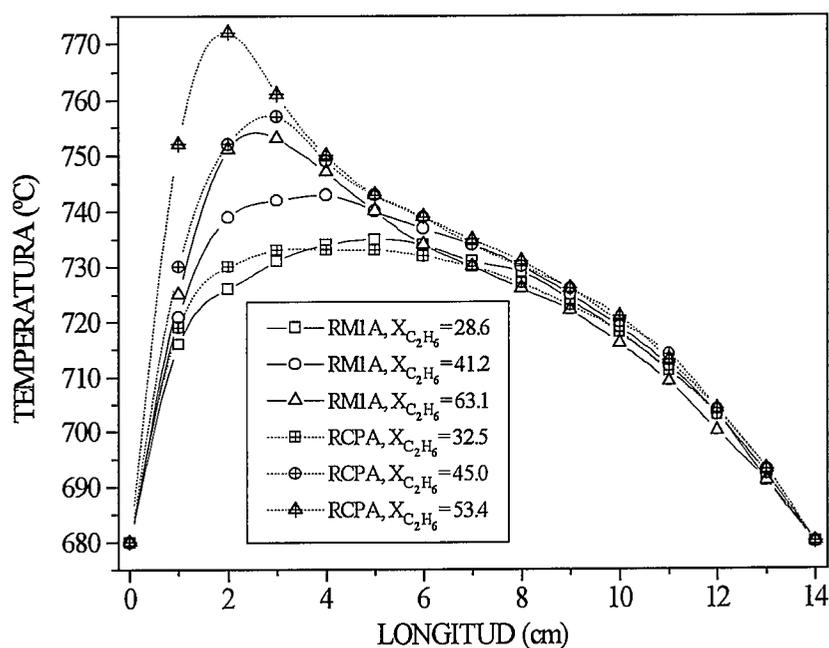


Figura IX.20. RM1A vs. RCPA. Perfiles de temperatura para los experimentos 1 y 2 de la tabla IX.7. T_N= 680 °C, F= 200 cm³/min.

pueden procesar todas las alimentaciones a las temperaturas de 590 y 620 °C, para limitarse a 650 y 680 °C a valores de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$ de 50 y 40, respectivamente. Esto está de acuerdo con los resultados presentados en el apartado IX.1 para el proceso de A.O.M.

Siguiendo con cuestiones de estabilidad, en la figura IX.20 se representan los perfiles de temperatura obtenidos en un reactor mixto RM1A (con una cuarta parte de pared impermeable) y en un reactor convencional RCPA, en ambos casos utilizando un flujo total de 200 cm³/min y para una temperatura nominal de 680 °C, es decir, los experimentos 1 y 2 de la tabla IX.7. En la tabla IX.8 se encuentran los valores de los máximos de temperatura de cada uno de los perfiles y los valores de conversión de C₂H₆ en cm³/min. Puede verse como en el caso del reactor convencional los máximos son mayores, incluso para cantidades de C₂H₆ reaccionadas (en cm³/min) comparables o menores, y su posición está más próxima a la entrada del reactor.

Tabla IX.8. RM1A vs. RCPA. Temperaturas máximas de los perfiles de la figura IX.20 y conversiones de C₂H₆ correspondientes. T_N= 680 °C, F= 200 cm³/min.

Reactor	RM1A			RCPA		
C ₂ H ₆ /O ₂	5.67	3	1.86	5.67	3	2.33
X _{C₂H₆} (%)	28.6	41.2	63.1	32.5	45.0	53.4
T _{MAX} (°C)	735	743	753	733	757	772
cm ³ /s de C ₂ H ₆ (i)	48.5	61.8	82.0	55.3	67.5	74.8

(i) cm³/s de C₂H₆ que reaccionan= F_{C₂H₆} * X_{C₂H₆}/100.

Los resultados de los experimentos que se presentan en la tabla IX.7 se muestran en las figuras IX.21 a IX.36 de modo que siempre aparezca con cada experimento en reactor de membrana el correspondiente experimento en reactor convencional, en las mismas condiciones de flujo y temperatura y con igual disposición de lecho de catalizador. A continuación se exponen algunas de las observaciones que se pueden hacer al contemplar dichas figuras. En la secuencia que se establece con las tres series de experimentos (experimentos 1-4, experimentos 5-12 y experimentos 13-14) se ha pretendido hacer cada vez más activo al reactor de membrana, en lo que respecta a la conversión de O₂.

En primer lugar, de los experimentos 1 a 4 con reactores anulares de la tabla IX.7 se deduce que las conversiones de C_2H_6 (figura IX.21) y de O_2 (figura IX.22) son algo mayores para el reactor convencional. La selectividad a C_2H_4 (figura IX.23) siempre es mayor en el caso del reactor convencional y sucede lo contrario en la selectividad a C_{2+} (figura IX.24), especialmente a 680 °C. Podría pensarse que, en estos experimentos a 680 °C, el O_2 que reacciona de más en el reactor convencional se invierte en la combustión del H_2 , proveniente de la deshidrogenación de C_2H_6 , pero esto no lo podrían justificar las selectividades a H_2 (figura IX.28), entre las que no hay diferencias amplias. También para esta serie de experimentos se representan las selectividades a CO , CO_2 y CH_4 frente a la conversión de C_2H_6 en las figuras IX.25, IX.26 y IX.27, respectivamente. Es importante señalar que las selectividades a CO_2 son siempre inferiores en el reactor de membrana, lo que representa un menor consumo de O_2 , un reactante valioso, en productos indeseados.

En la segunda serie (experimentos 5 a 12) se utilizaron reactores cilíndricos y tiempos de residencia mayores (el flujo total es de 50 cm^3/min , el menor de todos los utilizados). Si se observan las selectividades a C_2H_4 y C_{2+} de las figuras IX.31 y IX.32, las selectividades del reactor de membrana están agrupadas casi en una sola curva y por encima de ellas se sitúan las del reactor convencional a 620 °C y parte de los resultados obtenidos con este reactor a 650 y 680 °C. A estas dos temperaturas en el reactor convencional la operación resulta complicada, como ya se ha dicho al hablar del límite de operación estable, y a conversiones elevadas la energía liberada en la oxidación, que se debe de concentrar en los primeros centímetros del reactor, provocaría la formación de puntos calientes en los que prima la oxidación total; por esto a 650 y 680 °C las selectividades a C_2H_4 y a C_{2+} disminuyen drásticamente a conversiones de C_2H_6 del 60-80 %. Esto último no llega a suceder en el reactor de membrana en el que se pueden llegar a alcanzar conversiones de C_2H_6 del 86 % con una selectividad relativamente alta a C_2H_4 del 55 %.

En la última serie de experimentos (13-14 de la tabla IX.7) se usaron reactores cilíndricos y la temperatura fue de 700 °C, la más alta de todas las utilizadas en este apartado. Esta vez se hizo un amplio barrido de valores de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$, desde 3 hasta 50. Siempre las conversiones de C_2H_6 y de O_2 son mayores en el caso del reactor convencional, como puede verse en las figuras IX.33 y IX.34. En cuanto a las selectividades a C_2H_4 (figura IX.35), para los dos reactores las curvas pasan por un máximo a conversiones de C_2H_6 de alrededor del 20 %. En el RM1C la mala selectividad observada a conversiones bajas se debe a la actividad catalítica desfavorable de la alúmina y en el RCPC a la conversión del O_2 antes de llegar al catalizador, en fase homogénea, dadas la elevada temperatura y la pequeña cantidad de O_2 alimentado. La

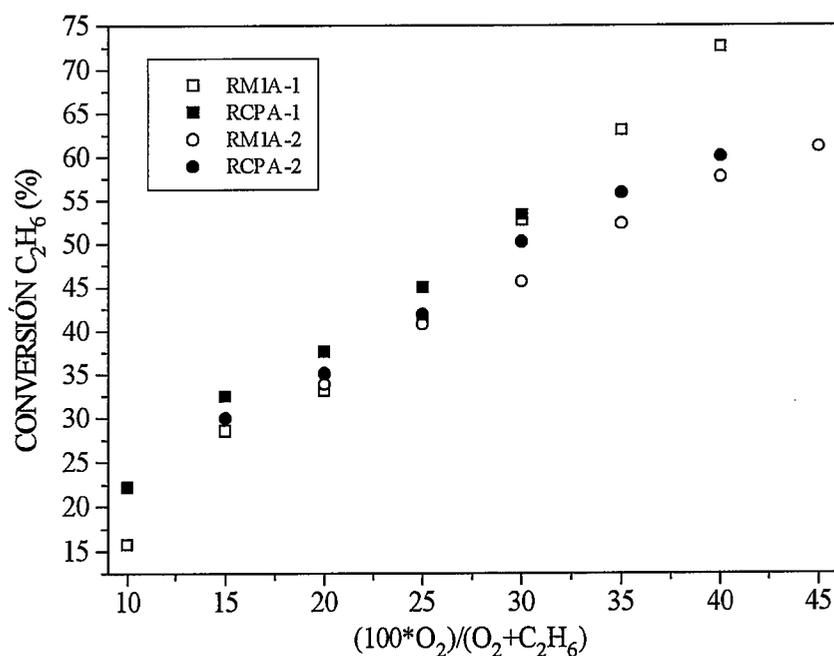


Figura IX.21. RMIA vs. RCPA. Conversión de C₂H₆ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Experimentos 1 a 4 de la tabla IX.7.

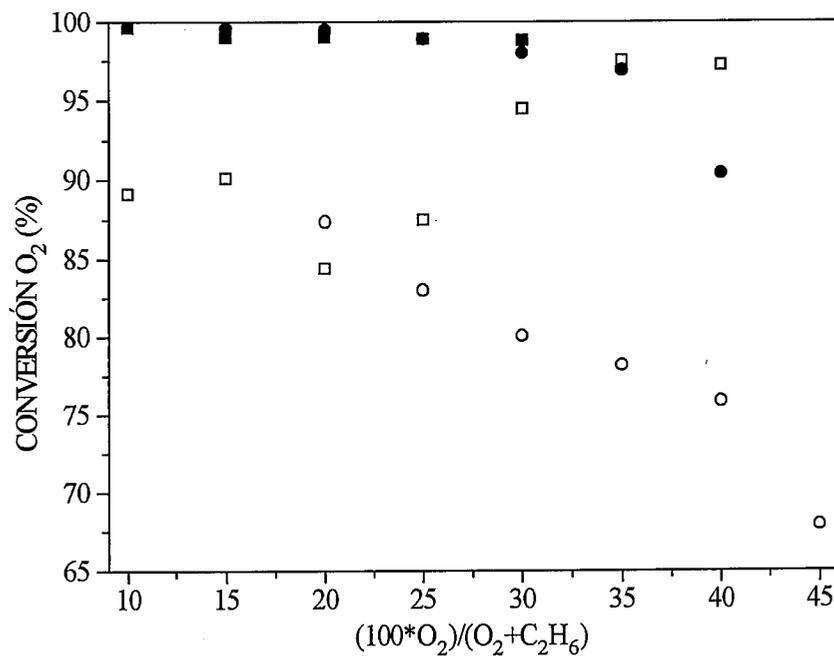


Figura IX.22. RMIA vs. RCPA. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.21.

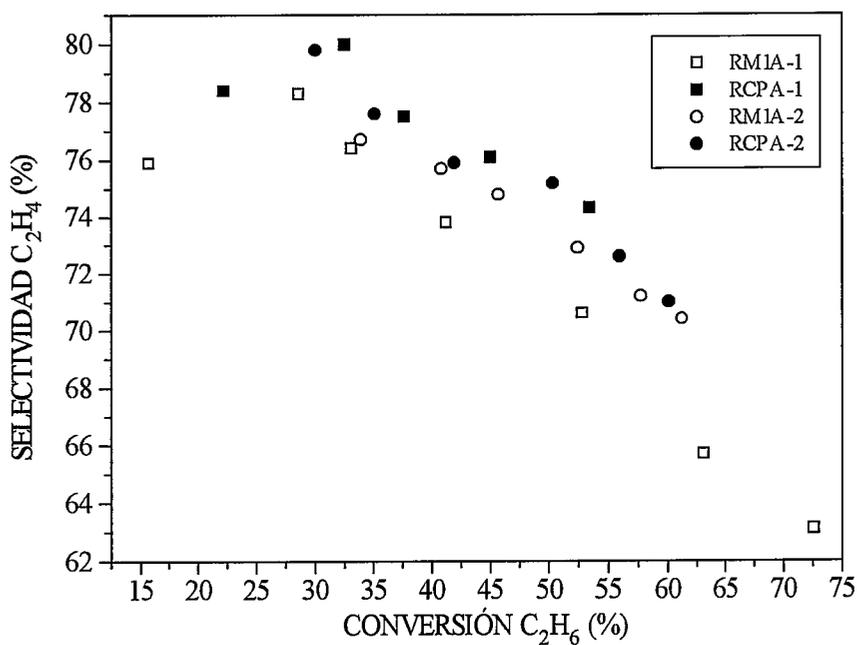


Figura IX.23. RM1A vs. RCPA. Selectividad a C₂H₄ frente a conversión de C₂H₆. Experimentos 1 a 4 de la tabla IX.7.

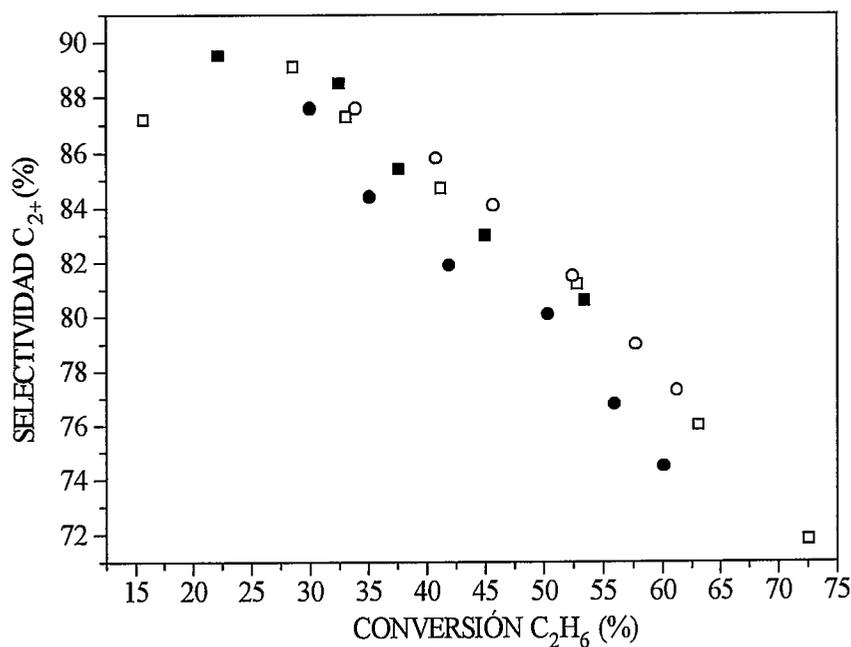


Figura IX.24. RM1A vs. RCPA. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de C₂H₆. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.23.

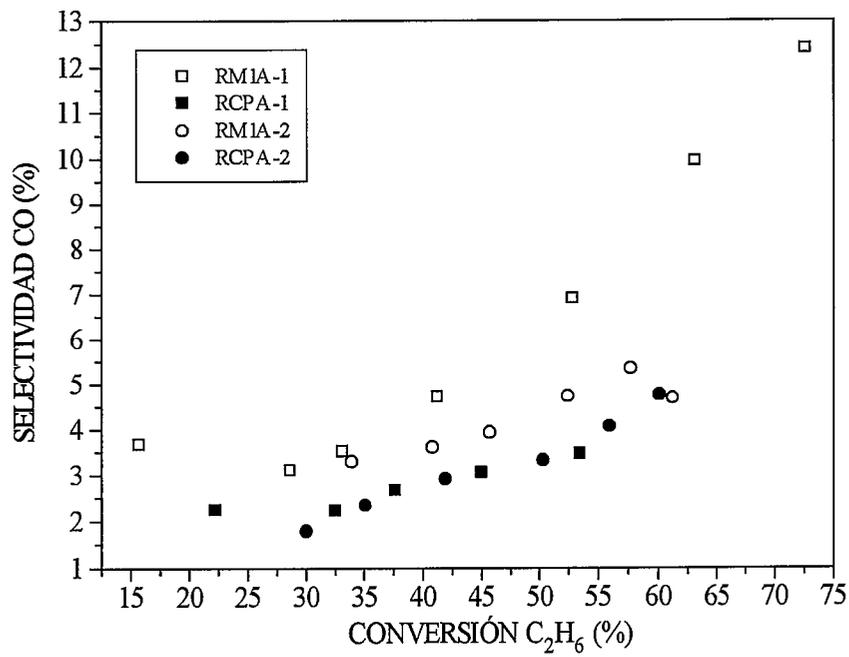


Figura IX.25. RM1A vs. RCPA. Selectividad a CO frente a conversión de C₂H₆. Experimentos 1 a 4 de la tabla IX.7.

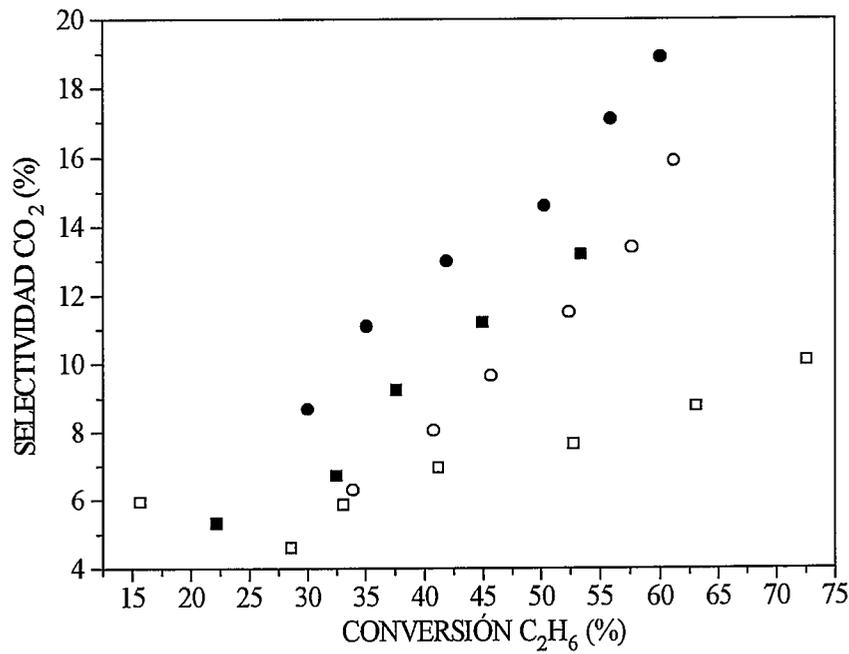


Figura IX.26. RM1A vs. RCPA. Selectividad a CO₂ frente a conversión de C₂H₆. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.25.

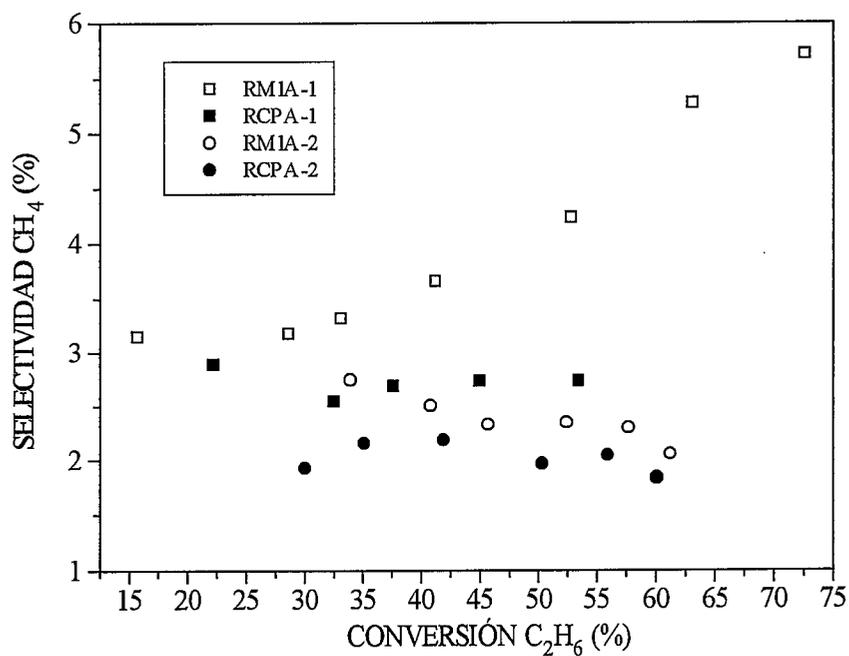


Figura IX.27. RM1A vs. RCPA. Selectividad a CH₄ frente a conversión de C₂H₆. Experimentos 1 a 4 de la tabla IX.7.

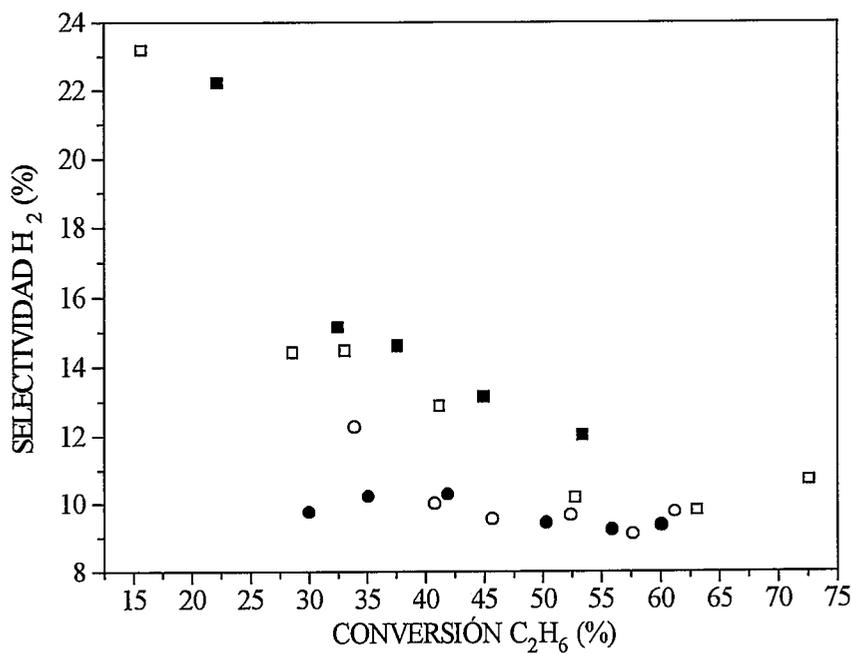


Figura IX.28. RM1A vs. RCPA. Selectividad a H₂ frente a conversión de C₂H₆. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.27.

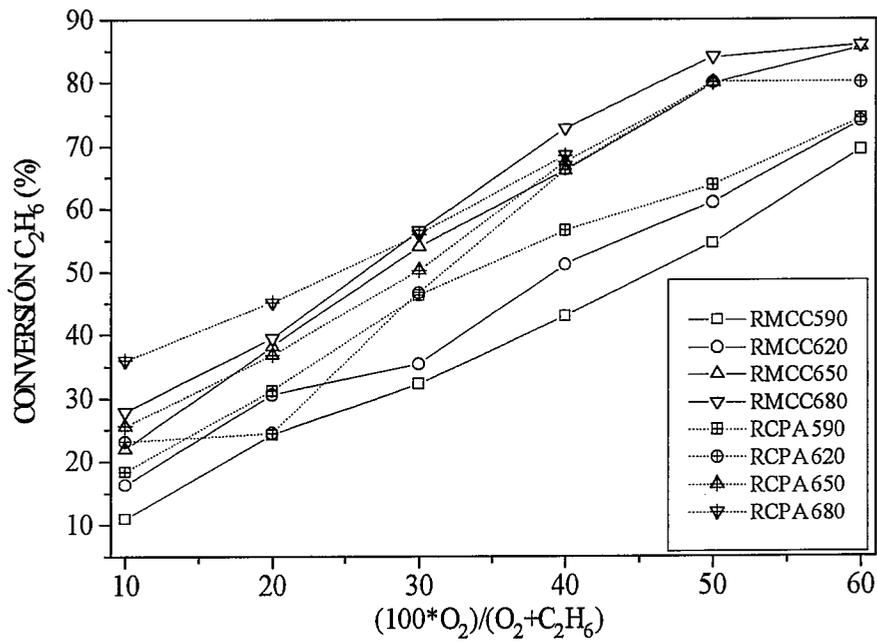


Figura IX.29. RMCC vs. RCAC. Conversión de C₂H₆ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Experimentos 5 a 12 de la tabla IX.7.

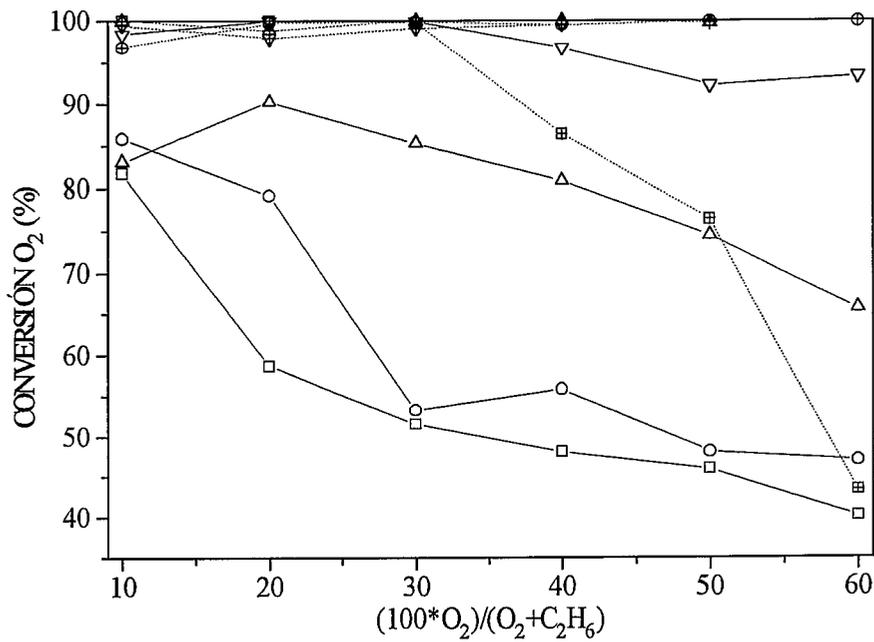


Figura IX.30. RMCC vs. RCAC. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.29.

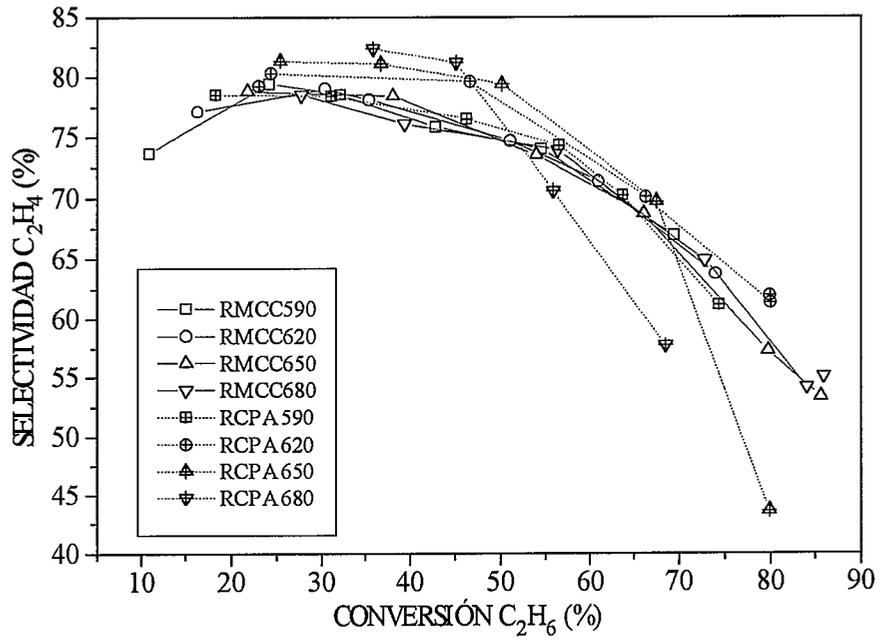


Figura IX.31. RMCC vs. RCAC. Selectividad a C₂H₄ frente a conversión de C₂H₆. Experimentos 5 a 12 de la tabla IX.7.

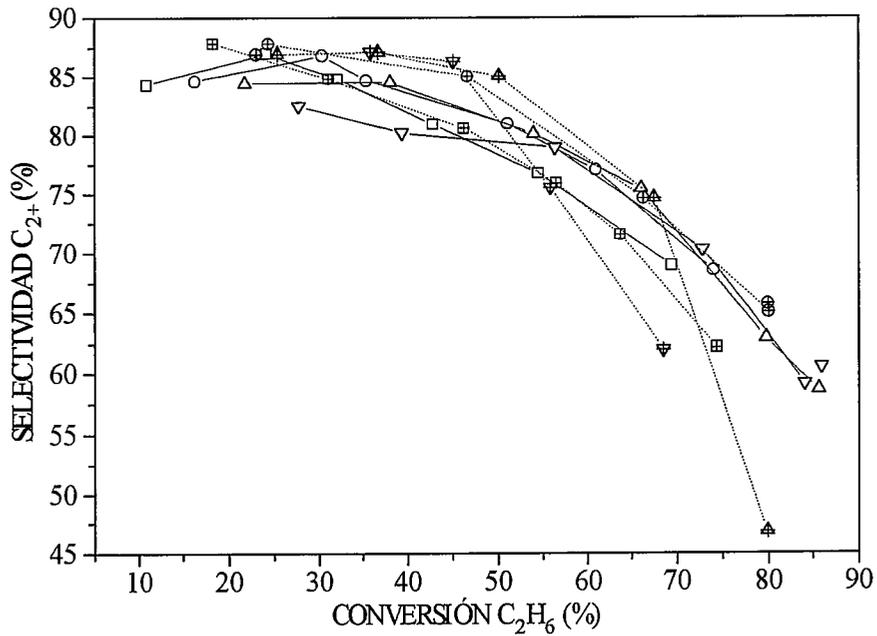


Figura IX.32. RMCC vs. RCPA. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de C₂H₆. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.31.

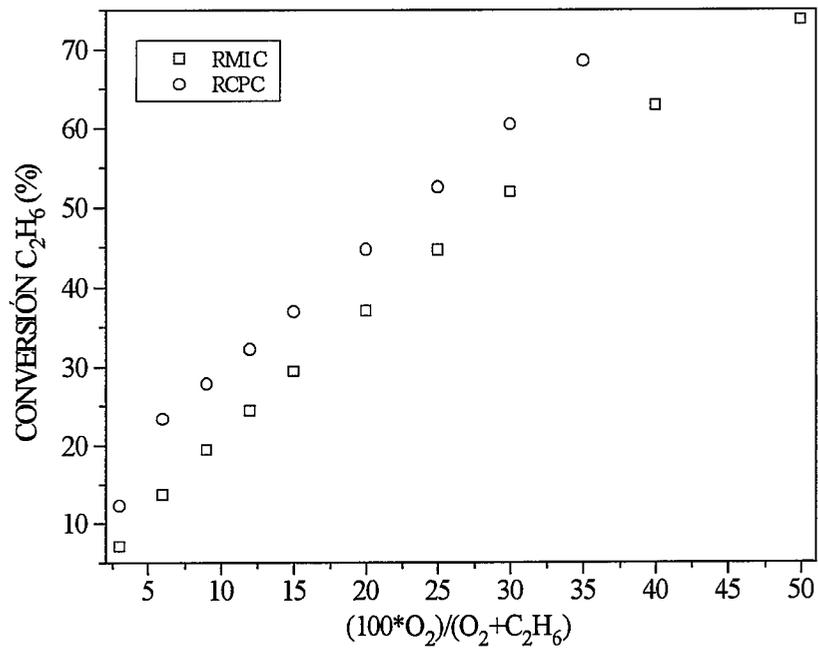


Figura IX.33. RM1C vs. RCPC. Conversión de C₂H₆ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Experimentos 13 y 14 de la tabla IX.7.

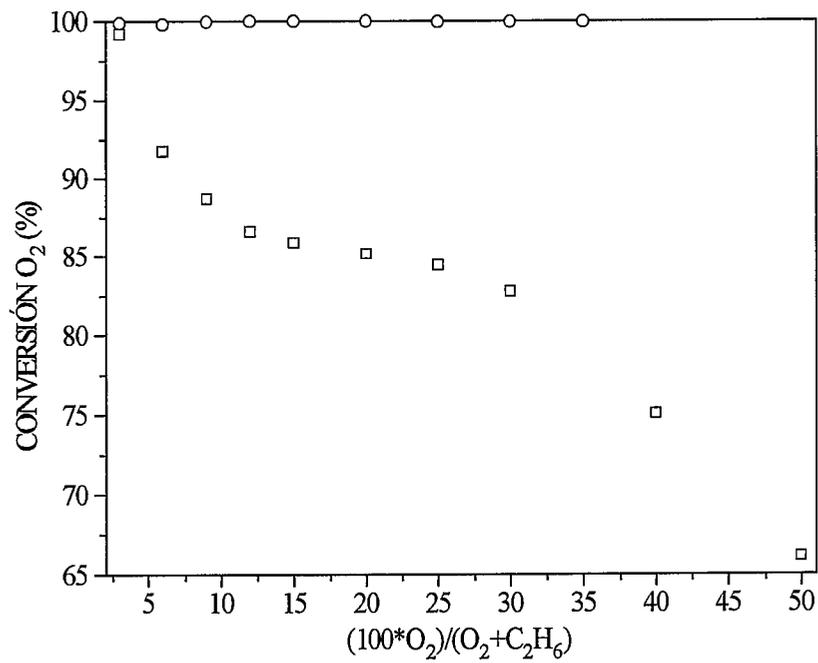


Figura IX.34. RM1C vs. RCPC. Conversión de O₂ frente a $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.33.

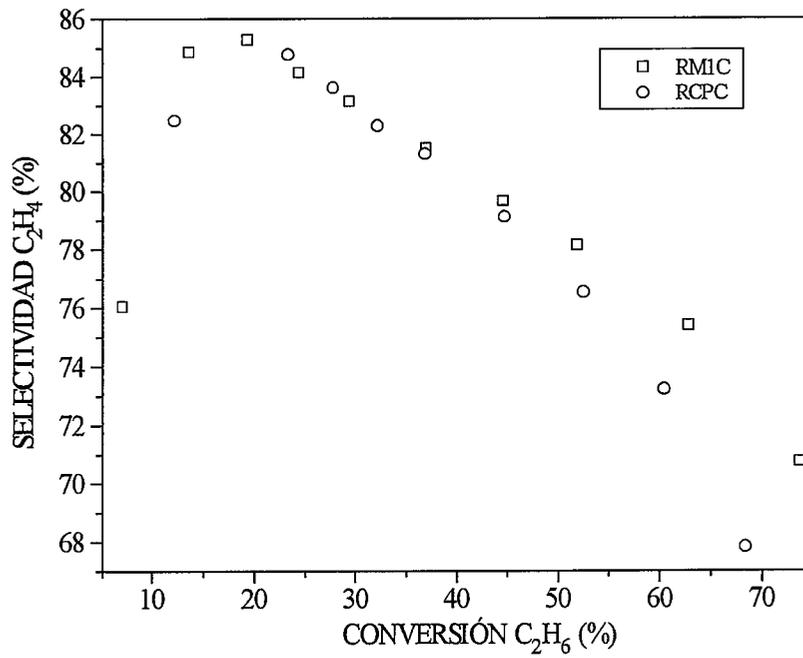


Figura IX.35. RM1C vs. RCPC. Selectividad a C₂H₄ frente a conversión de C₂H₆. Experimentos 13 y 14 de la tabla IX.7.

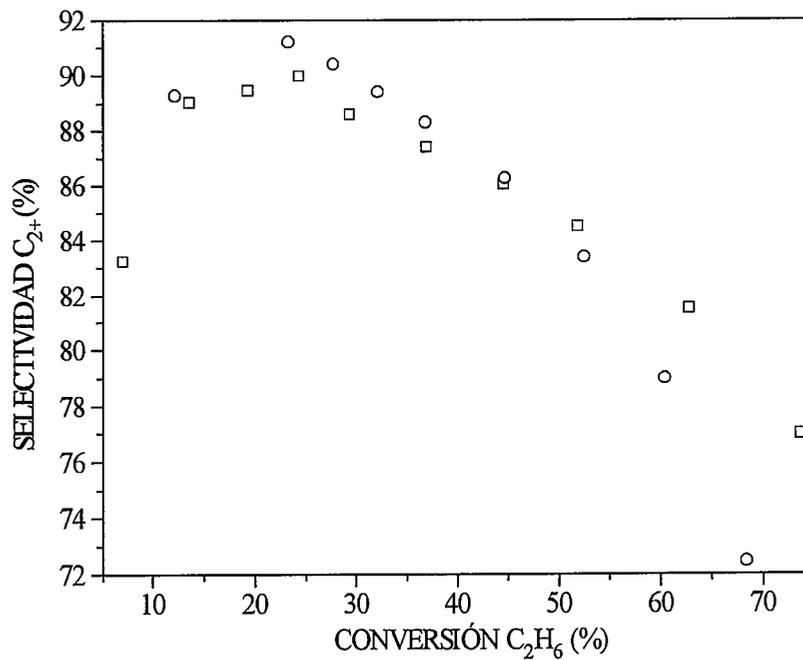


Figura IX.36. RM1C vs. RCPC. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de C₂H₆. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.35.

selectividad a C_2H_4 es mayor en el reactor de membrana a conversiones de C_2H_6 por encima del 35 %, a partir de la cual las curvas divergen hasta alcanzar una separación máxima de casi 5 puntos cuando la conversión es del 70 %. Algo parecido acontece para la selectividad a C_{2+} (figura IX.36), pero en este caso la selectividad llega a ser hasta 7 puntos mayor en el reactor de membrana que en el convencional, para una conversión de C_2H_6 del 70 %. En el reactor convencional al aumentar el O_2 en la alimentación, y por tanto la conversión de C_2H_6 y la cantidad de energía liberada, la temperatura en el reactor, o en alguna de sus zonas, crece hasta el punto de que se favorece más la oxidación total que la deshidrogenación oxidativa.

En los resultados que se han presentado no se observa, con claridad, en el reactor de membrana una mejor selectividad a C_2H_4 que en el reactor convencional, sino que ambos reactores proporcionan en muchas de las condiciones probadas resultados similares. Esto puede deberse a dos razones: una, a que no exista una diferencia favorable suficiente en los órdenes de reacción respecto a la presión parcial de O_2 , o que si existe se vea enmascarada por la deshidrogenación térmica o por la actividad no selectiva de la membrana; la segunda razón estaría relacionada con el hecho de que en el reactor de membrana se empeore la selectividad a C_2H_4 por la combustión del C_2H_4 a lo largo de todo el lecho de catalizador, siempre provisto de O_2 .

En general, como síntesis de lo que se acaba de exponer, pueden observarse las siguientes tendencias al comparar el funcionamiento de los reactores de membrana y de los reactores convencionales:

1. En las mismas condiciones, la conversión de O_2 es más alta en los reactores convencionales (RC) que en los reactores de membrana (RM). Este O_2 que ha reaccionado de más puede haberse invertido en lo siguiente:
 - 1a. En que la conversión de C_2H_6 sea mayor (figuras IX.21, IX.29 y IX.33) en los RC.
 - 1b. En que la selectividad a CO_2 sea siempre mayor en los RC (figura IX.26).
 - 1c. Dadas las escasas diferencias en las selectividades a H_2 (figura IX.28), no parece que el O_2 convertido en exceso en el RC con respecto al RM se emplee en quemar H_2 .
2. La selectividad a C_{2+} es siempre mayor o igual en los RM que en los RC (figuras IX.24 y IX.36).
3. En cuanto a la selectividad a C_2H_4 :
 - 3a. Puede ser menor en los RM que en los RC (figuras IX.23 y IX.31) y esto deberse a las dos razones aducidas en el párrafo anterior.

3b. Puede ser mayor o igual en los RM que en los RC (figuras IX.31 y IX.32). Esto se debe al exceso de calor producido en los reactores convencionales, tal como ya se ha visto al comentar las series de experimentos 2 y 3.

4. El límite de operación estable es siempre más alto en los RM que en los RC, tal como se ha expuesto en la tabla IX.7.

Los puntos 3b y 4 validan de nuevo al reactor de membrana como contactor en reacciones exotérmicas, como es la que se está tratando aquí. No hay una clara mejora cinética, como la que se veía en el A.O.M., pero el reactor de membrana permite alcanzar en la D.O.E. conversiones de C_2H_6 de más del 70 % (figura IX.35) con una selectividad nada desdeñable, por encima del 70 %, lo que en definitiva supone un rendimiento a C_2H_4 del 52 %, para una relación C_2H_6/O_2 de 1 y sin dilución. Para obtener resultados similares en un reactor convencional se precisan altas diluciones o el uso de catalizadores conteniendo Cl (ver la tabla IX.3), ambas posibilidades son poco interesantes para la aplicación industrial.

IX.2.3.3. Utilización de reactores mixtos en la D.O.E.

Aunque ya se han utilizado los reactores mixtos RM1A y RM1C en los apartados anteriores, en este apartado se va a presentar una serie completa de experimentos para los reactores RMCA, RM1A, RM2A y RCPA, todos anulares. Los experimentos se realizaron a 680 °C de temperatura nominal, con una masa de catalizador Li/MgO de 2.52 g y con un flujo total de 350 cm³/min (el más elevado de todos los presentados para la D.O.E.), por lo que el reactor convencional puede tolerar menores concentraciones de O_2 en la alimentación que en los experimentos de la tabla IX.7. En este caso no fue posible operar de forma estable por encima de un valor de $(100 \cdot O_2)/(O_2 + C_2H_6)$ de 25.

Puede verse en la figura IX.37 que las conversiones de C_2H_6 son similares en los reactores RM1A, RM2A y RCPA y en éstos mayores que en el reactor RMCA. La conversión de O_2 de los reactores mixtos es alrededor del 90 %, ligeramente por debajo del reactor convencional. En cuanto a las selectividades a C_2H_4 (figura IX.39) y C_{2+} (figura IX.40), el reactor convencional está en las primeras un poco por encima del RM2A y en las segundas lo contrario. Por otra parte, la conversión de C_2H_6 en el reactor convencional está limitada a menos del 50 % por cuestiones de estabilidad y control. Entre los reactores de membrana, como ya pasaba en el A.O.M., el RM2A ofrece los mejores resultados por su mejor perfil de O_2 en el reactor. Es decir, aunque en este caso la actividad de los tres reactores es más similar que en el A.O.M., está claro que en el RM2A se consigue que el O_2 reaccione antes, en zonas del reactor donde no es tan alta

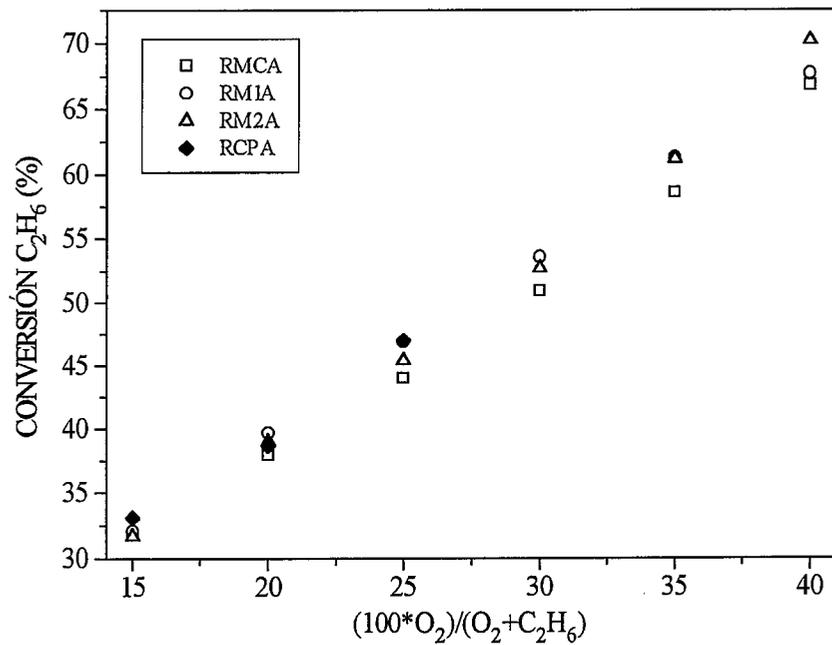


Figura IX.37. Reactores RMCA, RM1A, RM2A y RCPA. Conversión de C₂H₆ frente a (100*O₂)/(O₂+C₂H₆). T_N= 680 °C, F= 350 cm³/min.

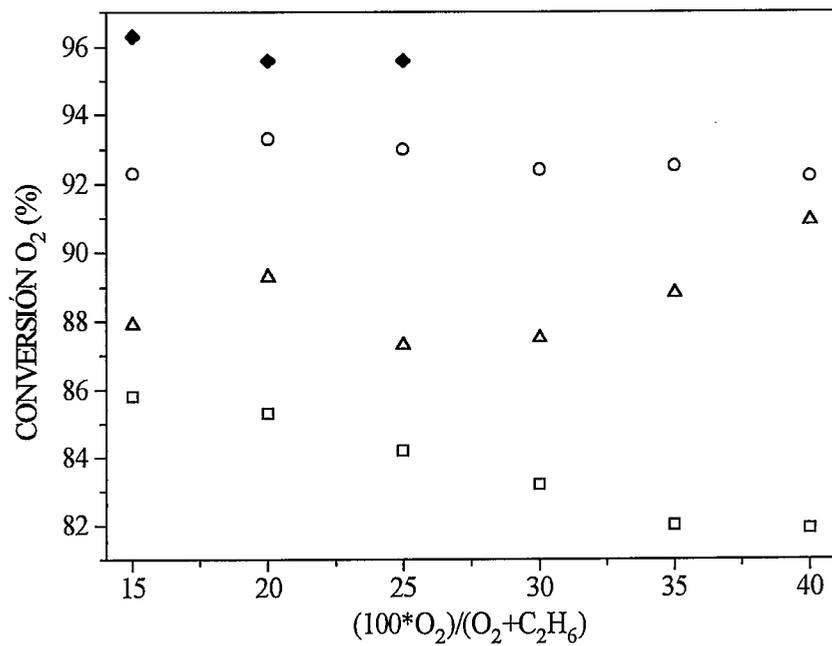


Figura IX.38. Reactores RMCA, RM1A, RM2A y RCPA. Conversión de O₂ frente a (100*O₂)/(O₂+C₂H₆). Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.37.

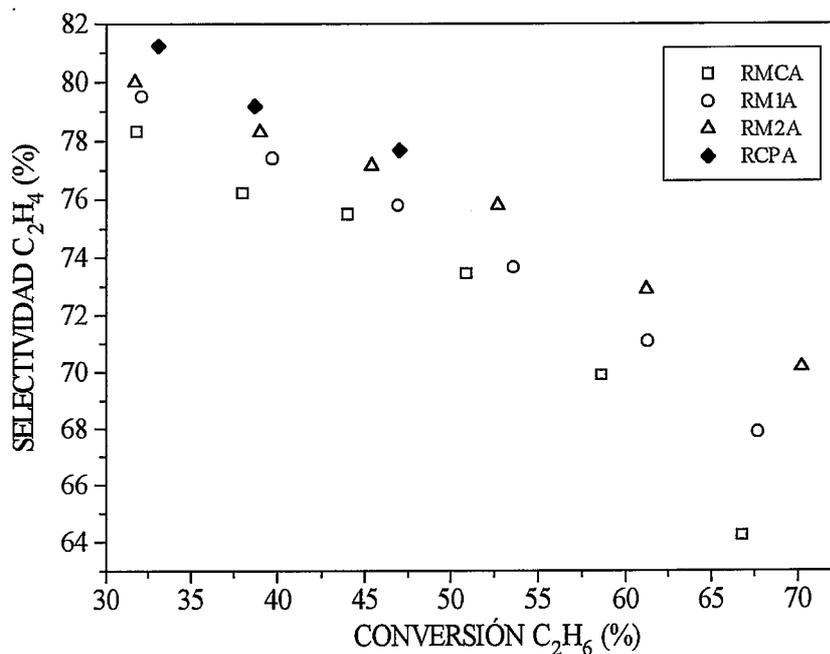


Figura IX.39. Reactores RMCA, RM1A, RM2A y RCPA. Selectividad a C₂H₄ frente a conversión de C₂H₆. T_N= 680 °C, F= 350 cm³/min.

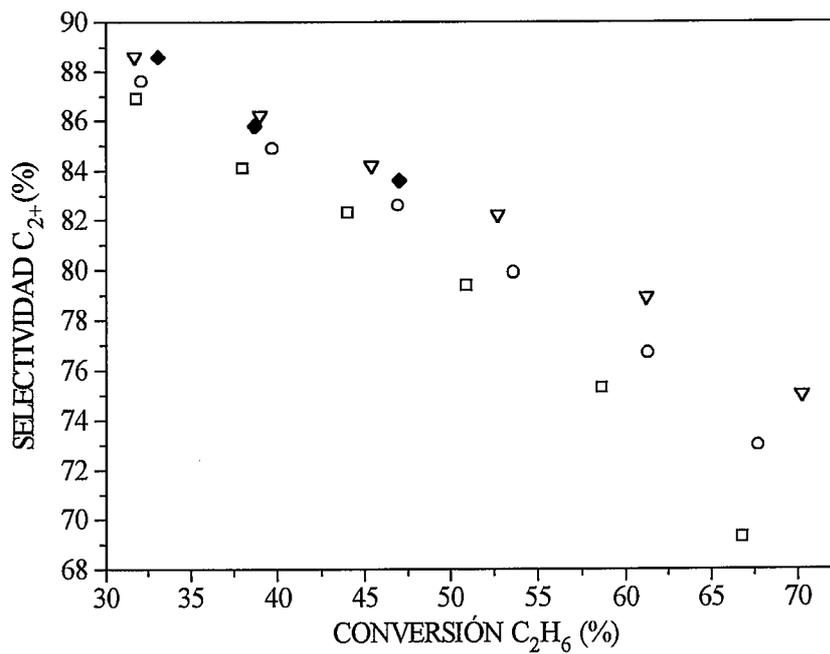


Figura IX.40. Reactores RMCA, RM1A, RM2A y RCPA. Selectividad a C₂₊ frente a conversión de C₂H₆. Iguales leyenda y condiciones que en la figura IX.39.

la concentración de C_2H_4 . A conversiones de C_2H_6 del 70 % el RM2A mejora en más de 7 puntos la selectividad a C_2H_4 del RMCA y su rendimiento a C_2H_4 llega a ser del 49 %, para un valor de C_2H_6/O_2 de 1.5 (40 % de O_2 en la alimentación), condiciones inalcanzables en el RCPA.

Aunque antes (apartado IX.2.3.2) con el reactor RM1C a 700 °C se consiguiera un rendimiento a C_2H_4 del 52 %, éste se obtenía con una conversión de O_2 de algo más del 65 % (como se puede ver en la figura IX.34), mientras que en este caso el 49 % de rendimiento a C_2H_4 del RM2A es con una conversión de O_2 del 90 % (por ello en este caso el valor de C_2H_6/O_2 es mayor, 1.5 frente a 1). Estos resultados hacen más atractivo al reactor RM2A, capaz casi de agotar por completo el O_2 , lo que tiene las mismas implicaciones que en el A.O.M.

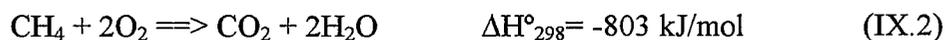
Como conclusión de este apartado concerniente a la D.O.E. se puede afirmar que, si bien los reactores de membrana no presentan una clara superioridad cinética sobre el reactor convencional, sí presentan claras ventajas desde el punto de vista de la operación: reducción de puntos calientes y mayor estabilidad. Estas características les pueden conferir, en las condiciones más extremas de reacción (a conversiones de C_2H_6 siempre por encima del 45-50 %), una mayor selectividad a C_2H_4 y a C_{2+} para el mismo valor de conversión de C_2H_6 , llegándose a sobrepasar de este modo rendimientos a C_2H_4 del 50 %. Por otra parte, la ventaja que tiene la D.O.E. sobre la deshidrogenación térmica de C_2H_6 sólo puede ponerse de manifiesto en un reactor de membrana, en el que se puede evitar la formación de coque en toda la zona de reacción.

IX.3. Utilización del reactor de membrana para producir gas de síntesis por oxidación parcial de CH_4 .

El gas de síntesis, es decir mezclas de CO y H_2 , supone una ruta válida para transformar hidrocarburos (sobre todo el CH_4 presente en el gas natural) en otros productos químicos de gran importancia: ácido acético, metanol, amoníaco, combustibles sintéticos, etc. La transformación de CH_4 en gas de síntesis se realiza en la industria por reformado con vapor o por reformado autotérmico. El reformado con vapor es un proceso fuertemente endotérmico que requiere temperaturas entre 500 y 900 °C, presiones de 18-20 bar y relaciones H_2O/CH_4 de 1.5 a 6.5, dependiendo de su destino. El reformado autotérmico se basa en una reacción entre gas natural, vapor y O_2 a alta temperatura y sobre catalizadores metálicos (sobre todo de Ni), aunque también puede llevarse a cabo en ausencia de catalizador. La química del proceso es una mezcla de reformado endotérmico con vapor y oxidación parcial exotérmica. Solbakken (1991) ha calculado que los costes del proceso autotérmico son el 85-95 % de los correspondientes

al reformado con vapor, incluyendo la planta de obtención de O₂. Este autor es de la opinión de que el gas de síntesis será en el futuro la principal ruta para la valorización del gas natural, si bien se requieren nuevos y menos onerosos procesos de reformado de CH₄.

El proceso que se va a tratar aquí es el de oxidación parcial catalítica de CH₄ para dar gas de síntesis, un proceso en el que existe un renovado interés a raíz de la publicación del trabajo de Ashcroff y cols. (1990) en el que se encuentran catalizadores capaces de llevar a cabo el proceso con altos rendimientos. En este caso la temperatura de operación es de 750-850 °C y la alimentación consta sólo de CH₄ y O₂, sin contar el N₂ inerte que se introduciría en el caso de utilizar aire en lugar de O₂. Muchos autores (por ejemplo, Ashcroff y cols. (1990) y Dissanayake y cols. (1991) coinciden en que este proceso comprende la combustión inicial de parte del CH₄ (el 25 % para una relación CH₄/O₂ de 2, según Dissanayake y cols. (1991)) de acuerdo con la estequiometría de la reacción siguiente:



Esta combustión es seguida del reformado endotérmico del CH₄ no reaccionado con el H₂O y el CO₂ producidos, es decir:



La reacción global podría ser la que sigue:



La composición final de la mezcla CH₄/CO/CO₂/H₂ estaría de acuerdo con las predicciones correspondientes al equilibrio termodinámico, a la temperatura y presión existentes a la salida del lecho de catalizador. Esto supone lograr, a presión atmosférica y a temperaturas alrededor de los 800 °C, conversiones de CH₄ y selectividades a CO y H₂ de más del 90 %.

En cuanto a la posibilidad de desplazar el equilibrio representado por la ecuación IX.10, Christensen y Primdahl (1994) afirman que ningún catalizador muestra, en condiciones industriales, selectividad a CO y H₂ mayores que las predichas por el equilibrio. A la misma conclusión llegaron Dissanayake y cols. (1993) teniendo en cuenta

que, en ocasiones, la temperatura a la que se calculan los datos de equilibrio y la temperatura a la que se está llevando a cabo la reacción pueden no coincidir, debido a la existencia de puntos calientes en el reactor puesto que se trata de una reacción con una etapa muy exotérmica (reacción IX.2).

Los catalizadores utilizados en este proceso suelen ser metales de transición y lantánidos (Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, etc.) soportados sobre alúmina, aunque los catalizadores más utilizados son los de Ni sobre alúmina (por ejemplo, Vernon y cols. (1992), Vermeiren y cols. (1992), Claridge y cols. (1993) y Chen y cols. (1994)). En todos estos trabajos con catalizadores de Ni se logran conversiones de CH₄ y selectividades a CO y H₂, en la práctica, como las del equilibrio.

Los resultados publicados han sido obtenidos en su mayor parte en reactores convencionales de lecho fijo. Otros autores, como Santos y cols. (1994), han utilizado un reactor de lecho fluidizado. En estos dos tipos de reactores el tiempo de residencia de los gases de reacción está en torno a 1 segundo. Algunos autores (Hickman y Schmidt (1992 y 1993) y Hochmuth (1992)) han utilizado mallas metálicas y monolitos para obtener gas de síntesis, en condiciones de equilibrio, utilizando tiempos de residencia muy pequeños, del orden de 10⁻³ segundos. Con esto se conseguiría una gran reducción en el tamaño de un posible reactor comercial.

Por último, para acabar con esta breve revisión, hay que añadir a las 4 reacciones anteriores una más, la del equilibrio de Boudouar:



Esta ecuación gobierna la formación de depósitos carbonosos que pueden desactivar al catalizador al depositarse sobre sus centros activos. Según Claridge y cols. (1993), la velocidad relativa de deposición de coque para catalizadores soportados sobre alúmina sigue este orden: Ni>Pd>Rh>Ir; en el caso del Ir no observan ninguna deposición incluso después de 200 horas de operación.

A pesar de los altos rendimientos que se obtienen a presión atmosférica, la economía de la operación en condiciones industriales exige la utilización de presiones del orden de 20-30 atm. En estas condiciones los valores de las conversiones de equilibrio son menores. Así, por ejemplo, a 825 °C y 1 atm, una alimentación CH₄/O₂/N₂= 2/1/1 tiene una conversión de equilibrio próxima al 95 %, mientras que este valor se reduce al 63 % cuando la presión se eleva a 20 atm.

El objetivo de los experimentos de gas de síntesis en reactor de membrana es el de obtener conversiones de CH_4 mayores de las de equilibrio, posibles en un reactor convencional. Para ello, la membrana permite retirar H_2 de la zona de reacción haciéndolo permear con preferencia a través de la pared porosa del reactor. Dado el pequeño tamaño de poro, la membrana opera en régimen Knudsen, con lo cual la permeabilidad de cada gas es proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular, y el H_2 permea en mayor proporción que los demás gases, desplazando de este modo el equilibrio.

IX.3.1. Sistema experimental.

En la figura IX.41 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado para los experimentos de obtención de gas de síntesis por oxidación parcial de CH_4 . Como en los reactores utilizados en los procesos de A.O.M. y D.O.E., la longitud del lecho de catalizador de sección anular es 14 cm. Pero en este caso la zona impermeable, que mide 6 cm, se encuentra hacia la parte en que entran coalimentados el CH_4 y el O_2 . En esta zona se agota el O_2 y se lleva la mezcla de reacción hasta el equilibrio. A continuación se encuentra la zona permeable que mide 8 cm y que es la encargada de eliminar buena parte del H_2 de la zona de reacción para sobrepasar el equilibrio. El proceso de difusión se acelera haciendo circular en el lado de la carcasa un gas de barrido (N_2). Precede al lecho de catalizador (3.5 g) otro lecho, que sirve como precalentador, de 5 cm de longitud, constituido por partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 0.5-0.8 mm. Concéntrica al lecho de catalizador se dispone una vaina de cuarzo por la que se puede desplazar un termopar a fin de medir los perfiles de temperatura. En suma, la zona de reacción mide 19 cm (5 cm de precalentamiento + 6 cm de pared impermeable + 8 cm de pared permeable).

La membrana fue preparada con tres etapas de inmersión en sol de sílice, seguidas de una etapa de calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ de 72 horas, sin impregnación con alcalinos. El catalizador utilizado fue el de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$, con alrededor del 10 % en peso de Ni, seleccionándose la fracción de 0.25-0.5 mm. Este catalizador fue preparado con ligeras variaciones sobre el método utilizado por Al-Ubaid y Wolf (1988). Se disolvieron con agitación las cantidades oportunas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua bidestilada, se añadió NH_3 hasta alcanzar un pH de 8, formándose una pasta que, después de filtrada, lavada y secada durante 12 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$, fue calcinada durante 18 horas con la siguiente programación de temperatura: 2 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora a $220\text{ }^\circ\text{C}$, 2 horas a $285\text{ }^\circ\text{C}$ y, para finalizar, 10 horas a $900\text{ }^\circ\text{C}$, calentando a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Este catalizador ha sido utilizado antes por Santos y cols. (1994) con buenos resultados en la oxidación parcial en lecho fluidizado de CH_4 a gas de síntesis.

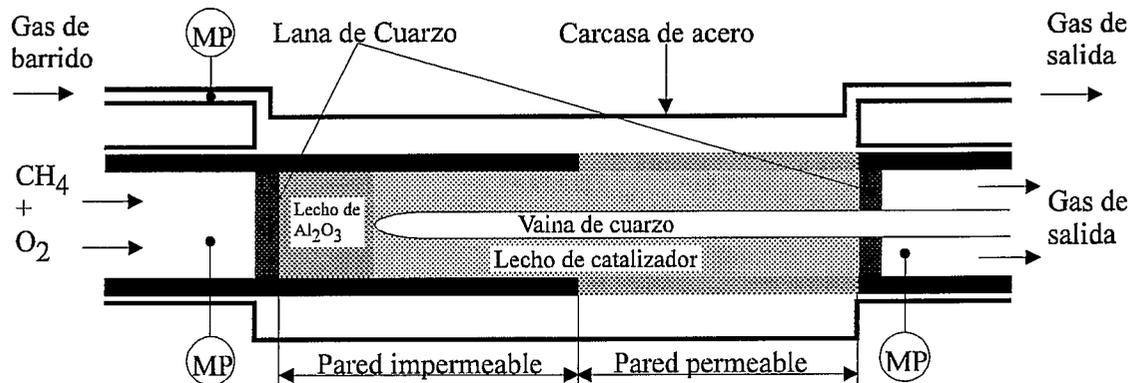


Figura IX.41. Dispositivo utilizado para llevar a cabo los experimentos de obtención de gas de síntesis por oxidación parcial de CH_4 .

Se utilizó una relación $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ en la mezcla de alimentación de 2/1/1, lo origina relaciones totales H_2/CO en torno a 2, como las requeridas en la síntesis de metanol y en la síntesis de hidrocarburos superiores por la vía Fischer-Tropsch.

La conversión de CH_4 se calculó como 1 menos el cociente entre los moles de CH_4 a la salida (cuando haya dos corrientes se consideran los moles totales sumando sus valores) y los moles de CH_4 en la alimentación. La selectividad a CO se calculó como el cociente entre los moles de CO a la salida del reactor y los moles de CH_4 reaccionado, y la selectividad hacia H_2 como la mitad del número total de moles de H_2 a la salida del reactor dividida por el número total de moles de CH_4 reaccionado.

IX.3.2. Experimentos preliminares en el reactor convencional.

La oxidación parcial de CH_4 para dar gas de síntesis es un proceso con fuertes variaciones de temperatura: en una primera zona se produce la combustión del CH_4 , que es una reacción exotérmica, agotándose todo el O_2 . En una segunda zona se dan las reacciones endotérmicas de reformado. A estos dos procesos hay que añadir el perfil de temperaturas proveniente del horno de dos fases, ya descrito. De esta manera se generan perfiles de temperatura como los que pueden observarse en la figura IX.42, correspondientes a las condiciones indicadas en la tabla IX.9.

Todos los perfiles de la figura IX.42 tienen la misma forma: temperatura alta a la entrada del reactor, donde se agota el O_2 en la combustión del CH_4 , y, después, un mínimo, ya que la temperatura del primer punto de consigna la mantiene el calor

Tabla IX.9. Condiciones de los perfiles de temperatura de la figura IX.42.

Curva (figura IX.42)	T_N (°C) (i)	F (cm ³ /min)	Sep. termopares (ii)
A	775	100	14 cm
B	800	100	14 cm
C	825	100	14 cm
D	800	175	12 cm
E	800	175	14 cm

- (i) T_N es la temperatura nominal como en los apartados anteriores.
- (ii) Separación entre las puntas de los termopares de control.

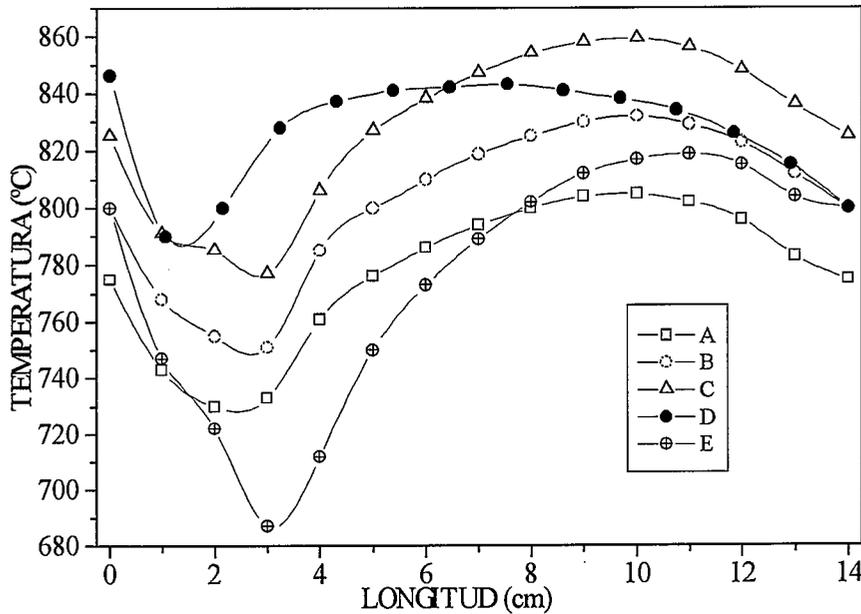


Figura IX.42. Perfiles de temperatura de acuerdo con las condiciones de la tabla IX.9.

generado en dicha combustión. Pasado el mínimo la temperatura se recupera, gracias a la segunda resistencia del horno, hasta pasar por un ligero máximo. La diferencia entre las curvas "A", "B" y "C" está en la temperatura nominal utilizada, 775, 800 y 825 °C, respectivamente. Las curvas "B" y "E" están obtenidas con diferentes flujos totales. Al aumentar el flujo, de 100 a 175 cm³/min, también lo hace la energía liberada, con lo que se rebaja el aporte de la primera resistencia del horno. En la zona de reacciones endotérmicas esto provoca una rápida disminución de la temperatura hasta llegar casi a los 680 °C, con una máxima diferencia de temperaturas en el reactor que se acerca a los 130 °C. Para obtener un perfil más plano se introdujo la punta del primer termopar de

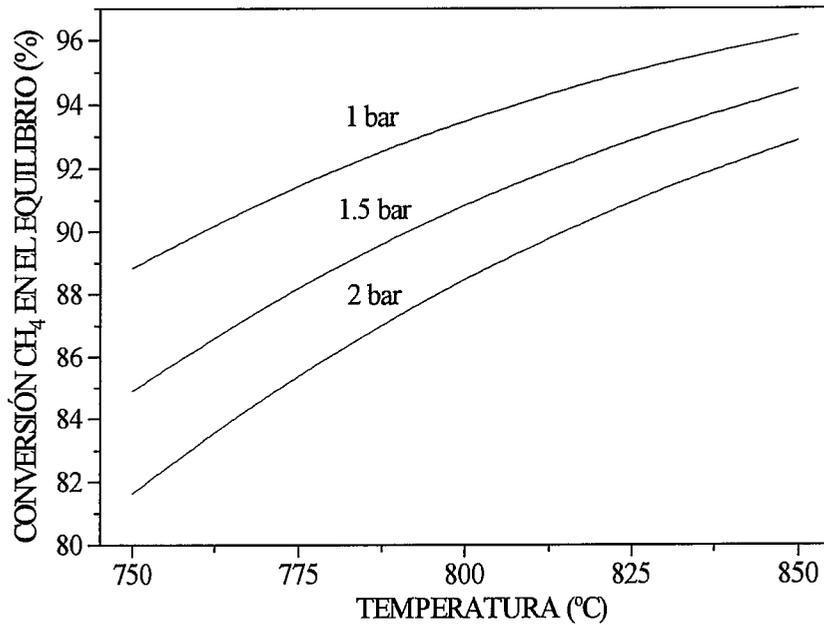


Figura IX.43. Conversión de CH₄ en el equilibrio. CH₄/O₂/N₂= 2/1/1.

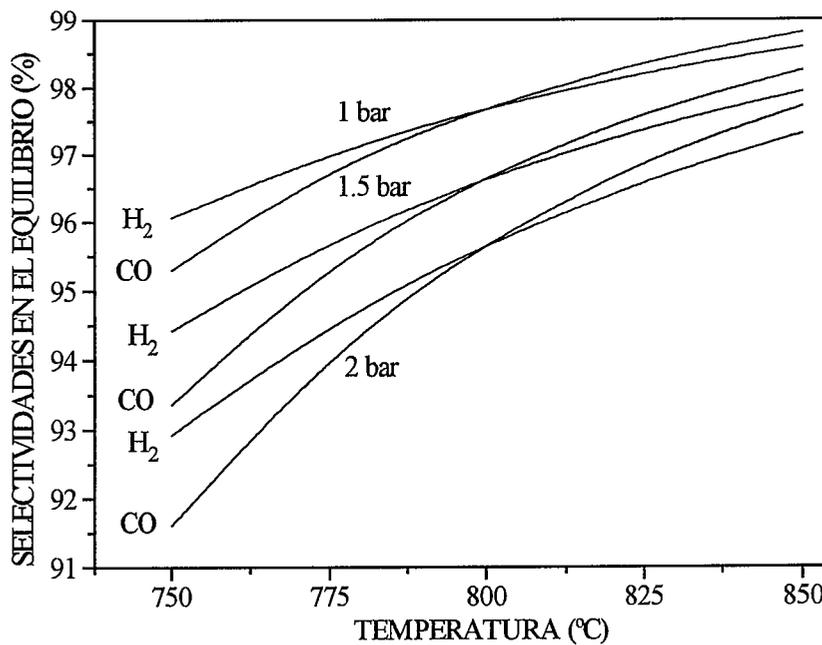


Figura IX.44. Selectividades a H₂ y CO en el equilibrio. CH₄/O₂/N₂= 2/1/1.

control 2 cm en el lecho de catalizador. De este modo las puntas de los termopares de control pasaron a estar separadas por 12 cm en vez de 14 cm. El perfil de temperaturas resultante corresponde a la curva "D", en la que las variaciones son, en efecto, menores.

En los resultados de este apartado no se introduce todavía el hecho de retirar parte del H_2 de la zona de reacción, esto es, fueron obtenidos en un reactor convencional de lecho fijo.

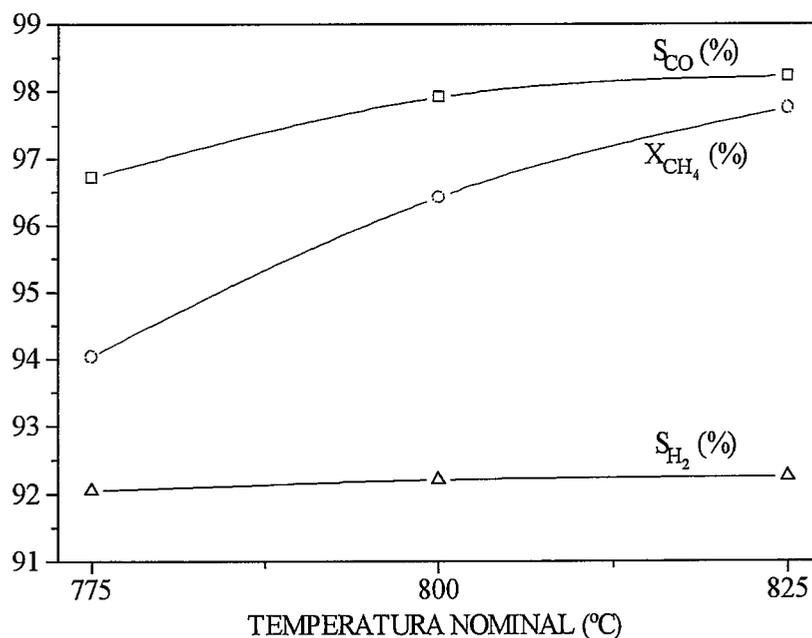


Figura IX.45. Resultados de la operación en reactor convencional. $F = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/1$.

En las figuras IX.43 y IX.44 se muestra la influencia de la temperatura (entre 750 y 850 °C) y de la presión (1, 1.5 y 2 bar) en los datos de equilibrio. Los cálculos se efectuaron con el simulador de procesos PRO-IITM, para una mezcla reaccionante 2/1/1 de $CH_4/O_2/N_2$ y suponiendo que no hay formación de depósitos carbonosos. Como puede verse en dicha figura, la conversión de CH_4 y las selectividades a CO y H_2 disminuyen con la presión y aumentan con la temperatura. Dada la influencia de la temperatura y los perfiles existentes en el lecho catalítico puede esperarse una variación significativa de la composición del equilibrio a lo largo del reactor. Así, si se considera el perfil de temperatura correspondiente a la curva "D" de la figura IX.42 hay una diferencia en la conversión de CH_4 de unos 2.5 puntos si ésta se calcula a 800 °C, la temperatura del punto de consigna, o a 843 °C, la temperatura del máximo.

En la figura IX.45 se representan los resultados experimentales de la operación del reactor convencional de lecho fijo en el intervalo de temperaturas nominales de 775-825 °C, para un flujo de 100 cm³/min. Los resultados presentados fueron obtenidos una vez alcanzado el estado estacionario, en lo que a la formación de coque se refiere, y los balances de carbono se situaron en el 100 ± 3 %. Al finalizar los experimentos se midió la cantidad de coque depositada en el catalizador, siendo la máxima cantidad medida del 1.5 % en peso, después de 30 horas de operación a la temperatura nominal de 800 °C. La figura IX.45 muestra claros aumentos con la temperatura de la conversión de CH₄ y de la selectividad a CO, mientras que la selectividad a H₂ permanece casi constante. El que los valores de la figura IX.45 sean superiores a los de la figura IX.43 se debe, como ya se ha dicho, a que en el interior del reactor se supera ampliamente la temperatura nominal. Por ejemplo, la conversión de CH₄ obtenida a 800 °C (96.4 %) es superior a la del equilibrio a esa misma temperatura (93.5 %), pero es casi igual a la conversión calculada en el equilibrio para la temperatura máxima del perfil (96 %).

IX.3.3. Resultados obtenidos en el reactor de membrana.

A continuación se van a presentar resultados en los que se estableció un flujo de barrido de N₂ por el exterior de la pared permeable del reactor, tal como se muestra en el esquema de la figura IX.41. En primer lugar, en la figura IX.46 se muestra la influencia del flujo total en los resultados del reactor de membrana, para un flujo constante de barrido de 500 cm³/min (el máximo valor utilizado como se verá a continuación) y a la temperatura nominal de 800 °C. Lo más significativo es la disminución que se produce de la conversión de CH₄, desde el 99 % para un flujo de 75 cm³/min, hasta el 94.5 % cuando el flujo es de 500 cm³/min.

En el trabajo de Vermeiren y cols. (1992) puede verse que el tiempo espacial no tiene apenas influencia en los resultados del reactor, y eso que al aumentar el flujo se producen perfiles cuyos máximos llegan a ser más de 100 °C mayores que las temperaturas de entrada y salida del reactor; sucede en ese caso que la temperatura de salida del reactor, que permanece inalterada con el tiempo espacial, fija las condiciones en las que se alcanza el equilibrio. Algo parecido observa Hochmuth (1992) que produce gas de síntesis en el equilibrio con tiempos de residencia de alrededor de 0.01 s.

Estos resultados parecen indicar que la disminución de la conversión de CH₄ al aumentar el flujo sólo es debida a una disminución de la temperatura a la salida de la zona impermeable, tal como se vio al comparar las curvas "B" y "E" de la figura IX.42, o a un aumento de la presión, cuya influencia en los datos de equilibrio se indica en las figuras IX.43 y IX.44. Al aumentar el flujo de 100 a 175 cm³/min la temperatura, para

una longitud de 6 cm (lo que mide la zona de pared impermeable), pasaba de unos 810 a unos 775 °C. El experimento que se considera fue realizado con los termopares separados 12 cm, por lo que las diferencias en las temperaturas serán menores, pero suficientes para justificar parte de la caída en la conversión de CH₄. Por otra parte, también puede tener importancia la variación de la presión en el lecho de catalizador; la pérdida de carga y, por tanto, la presión necesaria a la entrada del reactor aumenta con el flujo: cuando el flujo cambia de 75 a 500 cm³/min la presión absoluta a la entrada del reactor pasa de 1.12 a 1.77 bar.

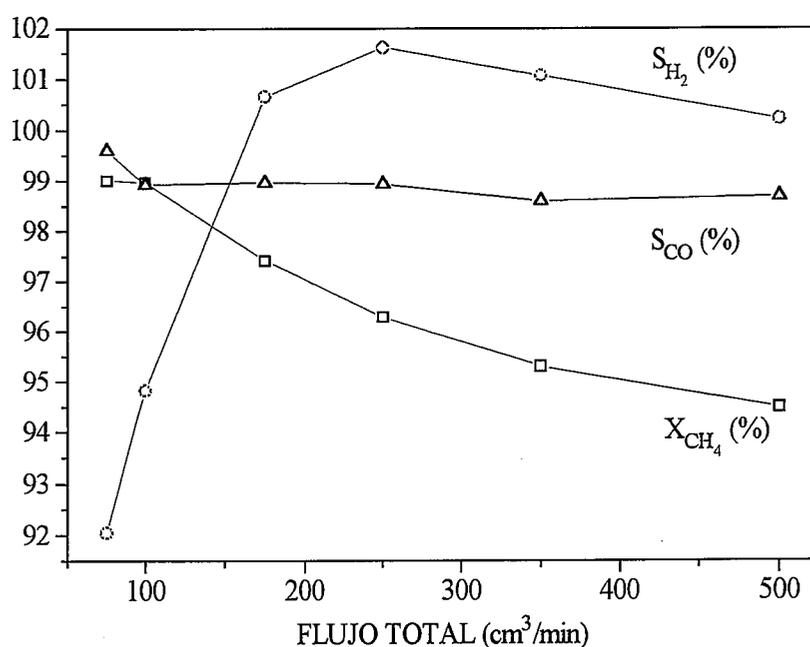


Figura IX.46. Influencia del flujo en los resultados del reactor de membrana. $F_{\text{BARRIDO}} = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_N = 800 \text{ °C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/1$.

En las figuras IX.47 a IX.50 se muestran cuatro experimentos en los que se comparan las influencias de la temperatura, la presión absoluta y la dirección del flujo de barrido. Todas las representaciones son frente al flujo de barrido que varía desde 0 hasta 500 cm³/min. Los puntos que están dentro de la elipse señalada con un asterisco corresponden al reactor convencional, es decir, sin flujo de barrido y con las válvulas del lado de la carcasa cerradas. En los puntos con flujo 0 de barrido se abrió la purga y el gas atravesó la pared de la membrana gracias al gradiente de presión que hay entre sus dos lados, ya que en el interior del reactor existe siempre cierta sobrepresión. En la tabla IX.10 se resumen las condiciones de dichos experimentos. Para todos, el flujo de gas a la

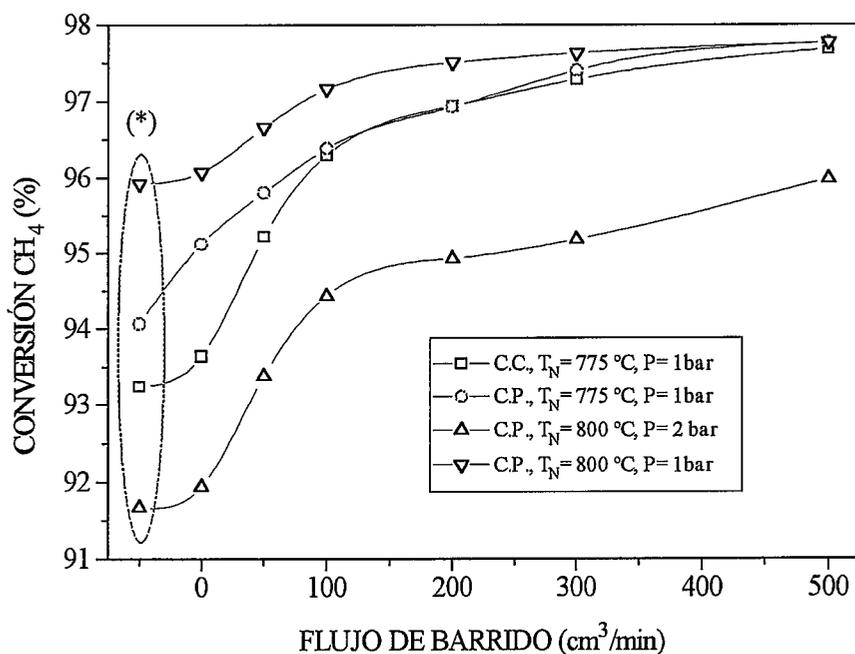


Figura IX.47. Conversión de CH₄ frente a F_{BARRIDO} para los experimentos de la tabla IX.10. CH₄/O₂/N₂= 2/1/1. Los puntos con asterisco son en reactor convencional.

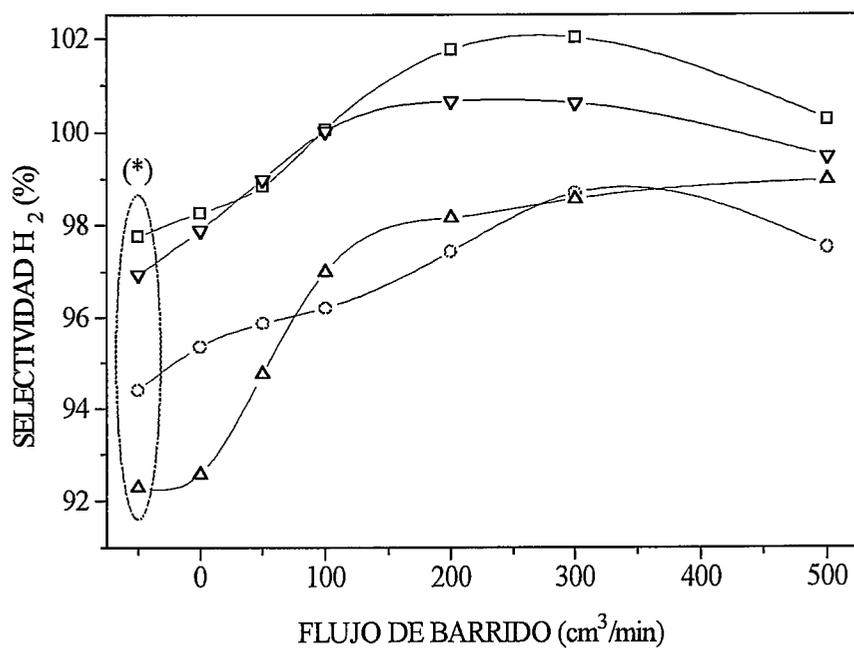


Figura IX.48. Selectividad a H₂ frente a F_{BARRIDO} para los experimentos de la tabla IX.10. Iguales acotaciones que en la figura IX.47.

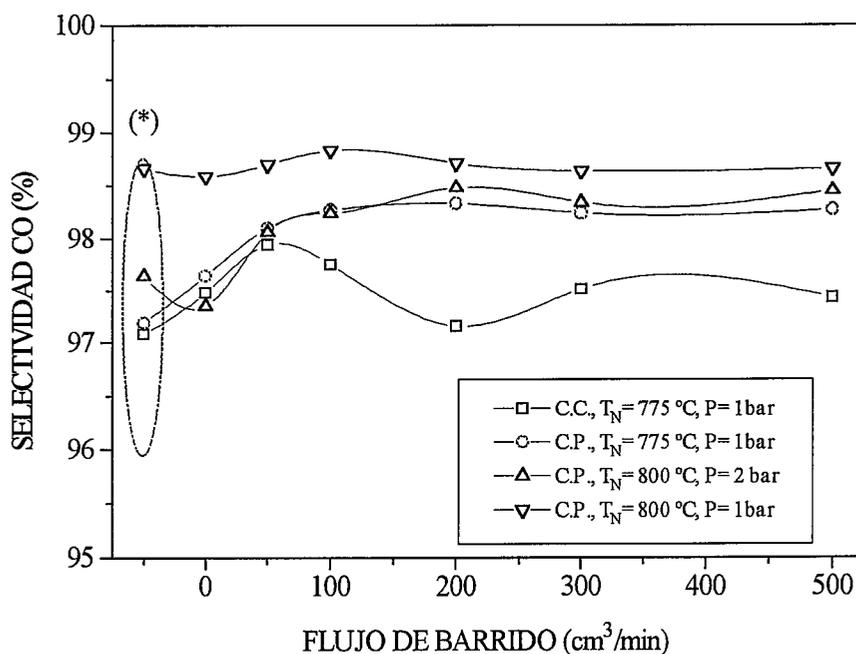


Figura IX.49. Selectividad a CO frente a $F_{BARRIDO}$ para los experimentos de la tabla IX.10. $CH_4/O_2/N_2=2/1/1$. Los puntos con asterisco son en reactor convencional.

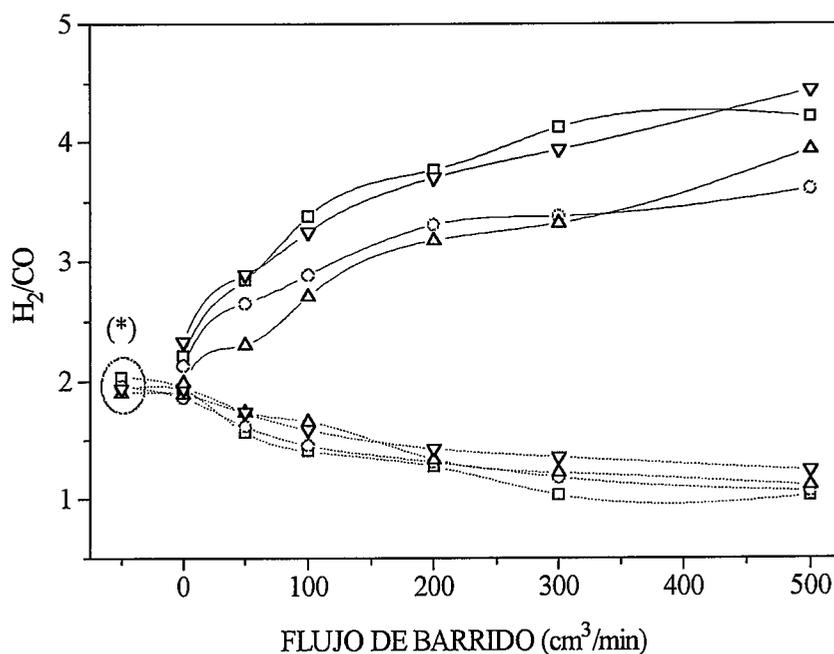


Figura IX.50. Relación H_2/CO frente al flujo de barrido para los experimentos de la tabla IX.10, $CH_4/O_2/N_2=2/1/1$. Líneas discontinuas para los valores de la corriente interna y continuas para la corriente de barrido. Iguaes acotaciones que en la figura IX.49.

entrada del reactor que circula por el interior del tubo era de $175 \text{ cm}^3/\text{min}$ y el valor de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de 2/1/1, relación que se mantuvo en todos los casos estudiados.

Tabla IX.10. Condiciones de los experimentos de las figuras IX.47 a IX.50.

Exp.	Direc. flujos	T_N (°C)	Presión (bar) (i)	Curva
1	C. C. (ii)	775	1.29/1.0	C.C., $T=775 \text{ °C}$, $P=1 \text{ bar}$
2	C. P. (iii)	775	1.31/1.0	C.P., $T=775 \text{ °C}$, $P=1 \text{ bar}$
3	C. P.	800	2.25/2.0	C.P., $T=800 \text{ °C}$, $P=2 \text{ bar}$
4	C. P.	800	1.30/1.0	C.P., $T=800 \text{ °C}$, $P=1 \text{ bar}$

(i) Se trata de presiones absolutas. El primer valor es la presión a la entrada del reactor y el segundo la presión a la salida del reactor, la diferencia entre ambos valores se debe a la pérdida de carga correspondiente al lecho de catalizador, la lana de cuarzo y el precalentador de alúmina, tal como se puede ver en la figura IX.41.

(ii) C. C. Contracorriente, el gas de barrido lleva dirección opuesta a la del gas que circula por el interior del tubo.

(iii) C. P. Corrientes paralelas, el gas de barrido y el gas que circula por el interior del lecho llevan la misma dirección.

Se ha utilizado N_2 como gas de barrido, aunque en una operación industrial se podría utilizar vapor de agua, mucho más fácil de separar de los productos. Por otro lado, ya se ha explicado el papel del vapor en la producción de gas de síntesis, con lo cual el vapor de agua que permeara al interior del reactor participaría también en la operación de reformado.

En primer lugar, puede verse en la figura IX.47 que, para cualquiera de los cuatro experimentos, la conversión de CH_4 crece con el flujo de barrido, superando los valores del reactor convencional marcados con un asterisco. Aunque el aumento pueda parecer de pequeña magnitud hay que tener en cuenta que la escala de la figura IX.47 va de 91 a 98, es decir, el aumento se produce sobre un valor inicial elevado de conversión de CH_4 . El efecto del gas de barrido es incrementar las diferencias en las presiones parciales de las especies presentes en el reactor entre uno y otro lado del tubo poroso. En la figura IX.51 se representa, para las condiciones del experimento 1, la correlación de los flujos obtenidos con la raíz cuadrada del peso molecular para distintos gases y flujos de barrido. Si el flujo a través de la membrana fuera en régimen de difusión Knudsen, y la presión parcial de cada compuesto a lo largo de la zona permeable variara linealmente

con la cantidad permeada (una simplificación bastante razonable), el flujo de permeación de cada uno de los gases debería ser proporcional a la diferencia media logarítmica de presiones parciales a ambos lados de la membrana, e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular. Puede observarse que los puntos de la figura IX.51 caen, de forma aproximada, en una línea recta, lo que indica que la membrana utilizada proporciona unos flujos de permeación que se sitúan en el régimen Knudsen. Las desviaciones de la linealidad pueden ser debidas a las simplificaciones del modelo y a que el flujo no sea Knudsen puro, como se ha encontrado en otros trabajos experimentales (Lafarga (1993)). La aproximación al régimen Knudsen favorece la difusión del H_2 , con lo que el equilibrio (ecuación IX.10) se desplaza para dar mayores conversiones de CH_4 . La permeación diferencial de H_2 queda demostrada para los cuatro experimentos por la mayor relación H_2/CO mayor en el exterior de la membrana (líneas continuas) que en el interior (líneas discontinuas) (figura IX.50). En realidad, el cómputo total de la relación H_2/CO , sumando el H_2 y el CO de las dos corrientes de salida del reactor, da valores comprendidos entre 1.9 y 2.2 (y si se consideran sólo los experimentos realizados con corrientes paralelas, entre 1.9 y 2.1), de acuerdo con la estequiometría utilizada. Cuando el flujo de barrido es 0 y la purga está abierta también hay permeación (unos $50 \text{ cm}^3/\text{min}$), lo que se traduce en un pequeño aumento de la conversión de CH_4 .

Se va a analizar ahora la influencia del sentido del flujo de barrido, comparando los dos primeros experimentos de las figuras IX.47 a IX.50 y de la tabla IX.10, realizados a la temperatura nominal de $775 \text{ }^\circ\text{C}$. En lo que toca a la conversión de CH_4 el valor máximo alcanzado, para un flujo de barrido de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, no difiere apenas, si bien los valores de conversión de CH_4 obtenidos con bajos flujos en contracorriente son algo menores que los correspondientes a corrientes paralelas. La diferencia más significativa está en el enriquecimiento que se produce en H_2 en la corriente de barrido, mayor si los flujos son en contracorriente. Flujos en contracorriente implican un gradiente de concentración de H_2 más homogéneo a lo largo del reactor, puesto que la concentración de H_2 disminuye en las dos corrientes en la misma dirección: hacia la salida del reactor ambas tienen su mínimo valor de concentración de H_2 . Utilizando corrientes paralelas el gradiente de concentración de H_2 es máximo al inicio de la zona de permeación y disminuye hacia a la salida. La selectividad a H_2 (figura IX.48) es también mayor cuando se utilizan flujos cruzados.

La influencia que tiene variar la temperatura de 775 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ puede verse al comparar los experimentos 1 y 4. Al aumentar la temperatura lo hacen también la conversión de CH_4 y las selectividades a CO y H_2 , tal como predecían los datos de equilibrio y como ya se encontró experimentalmente en el reactor convencional (figura IX.45). El aumento de la conversión de CH_4 se aprecia con más claridad en los valores

bajos del flujo de barrido, porque al aumentar éste la diferencia entre los valores de conversión de CH₄ disminuye con rapidez.

En condiciones industriales la obtención de gas de síntesis tiene lugar a presiones elevadas que están relacionadas con el uso posterior de dicho gas (por ejemplo, la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis se realiza a 80-100 bar). Como se ha visto, esto hace decrecer la conversión de CH₄ en el equilibrio. Aunque el reactor utilizado en este trabajo no fue diseñado para trabajar a presiones elevadas, se hizo un experimento a la presión absoluta de 2 bar (2 bar a la salida del reactor, 2.25 bar a la entrada) para confirmar la utilidad del reactor de membrana como medio de aumentar la conversión de equilibrio a presiones mayores de la atmosférica.

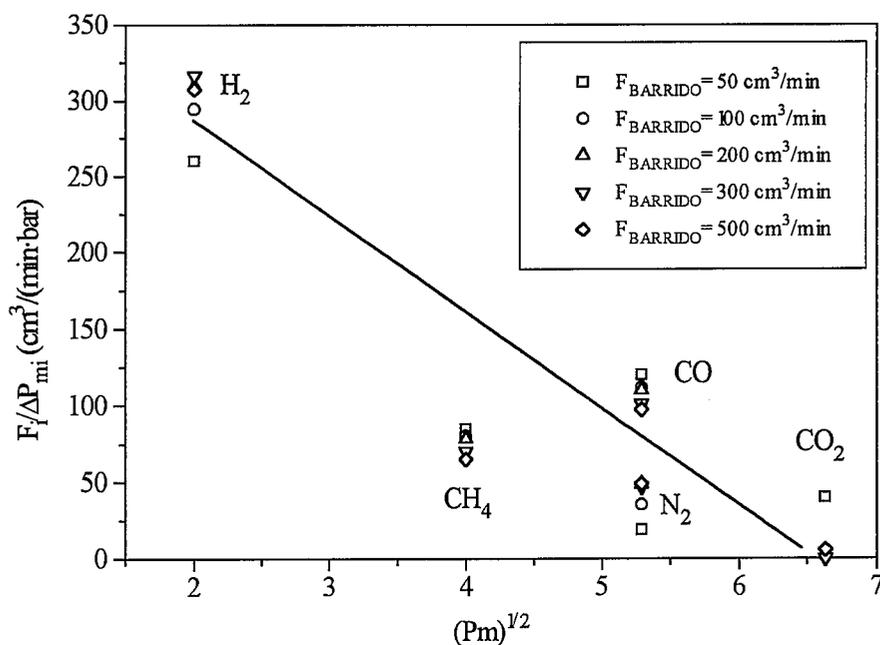


Figura IX. 51. Correlación con la raíz cuadrada del peso molecular, para distintos gases ($i = \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{N}_2$ y CO_2) y flujos de barrido, de los flujos obtenidos divididos entre la diferencia media logarítmica de las correspondientes presiones parciales a uno y otro lado de la membrana. En las condiciones del experimento 1 de la tabla IX.10. Condiciones del equilibrio: 800 °C, 1.25 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/1$.

Como puede verse en la figura IX.47 la conversión de CH₄ es mayor cuando la presión es de 1 bar que cuando es de 2 bar, pero se produce un mayor aumento de la conversión de CH₄ con el flujo de barrido a presión alta que a presión baja, 4.5 puntos (desde 91.5 a 96 %, valores aproximados) frente a 2 puntos (desde 96 a 98 %, valores

aproximados). Tal como cabría esperar, a presiones altas se obtienen conversiones menores, ya que las condiciones del equilibrio son desfavorables. Sin embargo, en el reactor de membrana puede compensarse la disminución en la conversión de CH_4 aumentando el flujo de productos de reacción a través de la pared del reactor.

Como conclusión de este apartado, podemos decir que el reactor aquí presentado, constituido por un reactor de lecho fijo seguido de un reactor de membrana, puede dar altos rendimientos en el proceso de oxidación parcial de CH_4 a gas de síntesis. La difusión preferencial del H_2 a través de la pared del reactor se traduce en la obtención de conversiones de CH_4 mayores que las dictadas por las condiciones de equilibrio. Esto último se consigue también a presiones mayores de la atmosférica, lo que podría constituir el factor crítico de cara a la aplicación industrial del reactor de membrana en este proceso.

CAPÍTULO X.

RESUMEN Y CONCLUSIONES.

X.1. Resumen. X.2. Conclusiones.



X. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

X.1. Resumen.

El uso de técnicas sol-gel y de técnicas de impregnación ha conducido al desarrollo, mediante la modificación de tubos de alúmina, de una membrana cerámica apta para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (A.O.M.). El proceso ha consistido en una serie reproducible de impregnaciones prolongadas en sol de sílice, seguidas de secado y calcinación y de posteriores inmersiones en disoluciones acuosas saturadas de Li_2CO_3 ó de Na_2CO_3 , seguidas de una calcinación final. Se caracterizaron las membranas por porosimetría de mercurio y midiendo sus áreas específicas BET y sus flujos de permeación. Se pretendía disponer de una membrana que actuara como distribuidor de oxígeno a un lecho de catalizador situado en su interior, con baja o nula actividad catalítica de la propia membrana.

Para medir esta actividad se realizaron experimentos en blanco, es decir, sin catalizador, con el fin de conocer la actividad intrínseca de las membranas preparadas y la influencia en esta actividad de los pretratamientos a los que fueron sometidas. Esto se hizo para diferentes condiciones de reacción (temperatura, flujo y relación CH_4/O_2 en la alimentación al reactor). También se han obtenido las ecuaciones cinéticas correspondientes a las reacciones de formación de C_{2+} y de CO_x sobre la membrana.

A partir de una extensa revisión bibliográfica se seleccionaron tres grupos de catalizadores, cuyos resultados correspondían a los mejores obtenidos en otros laboratorios usando reactores convencionales de lecho fijo:

- (1) Catalizadores basados en Li/MgO (Li/MgO, Li/Ca/Na/MgO y Li/Sn/MgO).
- (2) Catalizadores del tipo A/B/MgO (Li/Na/MgO, Na/Cs/MgO y Li/La/MgO).
- (3) Catalizadores que contienen lantánidos y tierras raras ($\text{Na}/\text{Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Na}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Li}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ y $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$).

Estos catalizadores se prepararon por el método de impregnación y fueron probados en experimentos con un reactor convencional usando mezclas CH_4/O_2 sin dilución. Con los catalizadores que proporcionaron los mejores resultados se formó un grupo más restringido que fue probado en el reactor de membrana en una serie limitada

de experimentos. Por último, se eligió un sólo catalizador (Li/MgO) para realizar un estudio extenso de la operación del reactor de membrana.

Utilizando el catalizador Li/MgO se estudió la influencia de las condiciones de operación (flujo total, temperatura y CH_4/O_2 en la alimentación al reactor) y de configuración del reactor (lecho de sección de corona circular y lecho de sección circular) en el funcionamiento del reactor de membrana. Se ha comparado además el funcionamiento del reactor de membrana y del reactor convencional.

Se ha modificado el diseño básico del reactor de membrana hasta obtener reactores más eficaces: reactores mixtos (RM1, RM2 y RMA) donde una parte de la pared es porosa y la otra impermeable y reactores de membrana con permeación diferenciada (RMD) a lo largo de su longitud. Se optimizó el funcionamiento de estos reactores cargados con Li/MgO.

También se ha explorado la posibilidad de utilizar diluyentes inertes (N_2 y He) y activos (CO_2 y H_2O) a fin de mejorar los resultados del reactor de membrana en la reacción de A.O.M. con Li/MgO.

Se ha modelado la reacción de A.O.M. en un reactor de membrana cerámica porosa. Para esto se han utilizado cinéticas para la fase gas y para el catalizador PbO/SiO_2 tomadas de la bibliografía, mientras que para la membrana se han utilizado los datos obtenidos en nuestro laboratorio. El modelo ha permitido reproducir las principales tendencias observadas en los experimentos y evaluar la influencia de otros parámetros de difícil manipulación experimental.

Para finalizar, se ha explorado la utilidad del reactor de membrana en otras tres aplicaciones más allá del proceso de A.O.M.:

(1) Utilización del reactor de membrana como un reactor intrínsecamente más seguro en reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase gas. Se midieron perfiles de temperatura a lo largo del reactor, se evaluó la controlabilidad del sistema y se llevaron a cabo experimentos en estado no estacionario para poner de manifiesto las virtudes del reactor de membrana como un sistema más seguro, con respecto al reactor convencional.

(2) Utilización del reactor de membrana en la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.). Se analizó la influencia de la fase gas y se realizaron experimentos con el catalizador Li/MgO utilizando diferentes condiciones de reacción y diferentes configuraciones de reactor. En la mayor parte de los casos

se contrastó el funcionamiento del reactor convencional con el del reactor de membrana.

(3) Utilización del reactor de membrana para producir gas de síntesis por oxidación parcial del metano. El catalizador utilizado fue el Ni/NiAl₂O₄. El uso de la membrana en este caso fue radicalmente distinto ya que se utilizó para eliminar por permeación al exterior parte del H₂ producido en el proceso, para de este modo desplazar el equilibrio y aumentar la conversión de metano.

X.2. Conclusiones.

1. La utilización de técnicas sol-gel permite modificar la estructura porosa y el flujo de permeación de los tubos porosos comerciales de alúmina, a fin de utilizarlos como distribuidores de oxígeno en reacciones de oxidación de hidrocarburos. Mediante este método pueden lograrse estructuras lo suficientemente estables como para resistir las severas condiciones (800 °C y presencia de elementos alcalinos y de vapor de agua) existentes en el proceso de A.O.M., y por lo tanto adecuadas para demostrar el concepto de reactor de membrana desarrollado.

2. La impregnación con Li₂CO₃ y/o con Na₂CO₃ de los tubos modificados con las técnicas sol-gel rebaja la acidez de la alúmina y de la sílice, disminuyendo así la indeseada conversión de metano con alta selectividad a óxidos de carbono. Igual efecto tiene la sinterización de los tubos en condiciones de reacción.

3. La conversión sobre la membrana es menor al disminuir la temperatura y/o al aumentar el flujo total de la alimentación. Los datos de los experimentos en blanco pueden correlacionarse, aproximadamente, mediante una ecuación cinética de orden cero con respecto a las presiones parciales de oxígeno y de metano en la que la única variable es la temperatura.

4. En general, para una masa de catalizador y unas condiciones de reacción, el reactor convencional logra mayores conversiones de metano y de oxígeno que el reactor de membrana. Sin embargo, con la mayor parte de los catalizadores y en concreto con los mejores catalizadores ensayados (Li/MgO, Li/Sn/MgO, Li/Na/MgO y Na/W/Mn/SiO₂), para una conversión de metano dada, el reactor de membrana alcanza una mayor selectividad a hidrocarburos en un amplio intervalo de condiciones.

5. De todos los catalizadores probados el Li/MgO es el que mejores resultados da en un amplio intervalo de condiciones.

6. Con el catalizador Li/MgO, se alcanza el óptimo funcionamiento del reactor de membrana con flujos totales altos (350-500 cm³/min) y temperaturas nominales moderadas (690 °C), condiciones en las que la actividad del catalizador predomina sobre la actividad de la membrana.

7. Con el catalizador Li/MgO, la configuración de reactor de membrana con lecho de catalizador de sección cilíndrica proporciona conversiones de metano y de oxígeno tan altas como la configuración de sección de lecho anular, pero a temperaturas nominales unos 100 °C menores.

8. Con el catalizador Li/MgO, el reactor mixto con mitad de pared permeable y mitad impermeable (RM2), y el reactor de membrana con permeación diferenciada (RMD), son capaces de lograr conversiones de oxígeno y de metano tan altas como las alcanzadas en el reactor convencional de lecho fijo. Además, el óptimo perfil de oxígeno que se logra en estos reactores permite alcanzar los rendimientos a hidrocarburos más altos (llegando a superar el 23 %).

9. dependiendo del nivel de conversión de metano existe uno o más reactores óptimos:

9.1. En el intervalo de bajas conversiones de metano (< 19 %) las mayores selectividades a hidrocarburos se obtienen con el reactor de membrana de pared uniforme (RMC).

9.2. En la zona media de conversiones de metano (19-28 %) las mayores selectividades a hidrocarburos se obtienen con los reactores RMC, RM2, RMA (equivalente a dos reactores RM2 en serie) y RMD.

9.3. En el intervalo de altas conversiones de metano (> 28 %) las mayores selectividades a hidrocarburos se obtienen con los reactores RM2 y RMD.

10. Con el catalizador Li/MgO, la utilización de nitrógeno mezclado con el oxígeno que permea a través de la membrana mejora los resultados, al disminuir el tiempo de contacto de los productos de acoplamiento con el oxígeno no reaccionado, y al disminuir la importancia de la reacción en las inmediaciones de la membrana. Los efectos de la dilución con vapor y dióxido de carbono quedan enmascarados debido a la naturaleza del catalizador utilizado.

11. La simulación del reactor de membrana permite predecir las principales tendencias observadas en el laboratorio:

11.1. Los perfiles de temperatura son más acusados, con máximo en los primeros centímetros, en el reactor convencional que en el reactor de membrana.

11.2. En el reactor de membrana los perfiles de oxígeno son siempre crecientes.

11.3. El reactor de membrana proporciona mayores selectividades que el reactor convencional, para una conversión de metano dada.

11.4. Los máximos en las curvas de selectividad-conversión quedan explicados por la actividad de la membrana.

11.5. Es posible mejorar el funcionamiento del reactor de membrana actuando sobre los pretratamientos de la membrana.

11.6. Una correcta elección de las condiciones de operación puede minimizar los efectos negativos de las reacciones sobre la membrana.

12. La operación con el reactor de membrana es más segura que con el reactor convencional. La alimentación gradual del oxígeno evita la formación de puntos calientes, con lo que mejoran la estabilidad y el control del reactor. Además, puede evitarse la operación entre los límites de explosión, al ir alimentándose el oxígeno a medida que es consumido. Por otra parte, ante un posible fallo en la alimentación de alguno de los reactantes, el reactor de membrana tiene una más alta tolerancia al error, proporcionando más tiempo que el reactor convencional para hacer las correcciones oportunas o poner en marcha un plan de emergencia.

13. En la deshidrogenación oxidativa de etano (D.O.E.), con el catalizador Li/MgO, el reactor de membrana no presenta una clara superioridad sobre el reactor convencional, aunque es mucho más estable que éste. Esta estabilidad puede conferir a los reactores de membrana, en las condiciones de reacción de mayor interés industrial (a conversiones de etano mayores del 40-50 %), una mayor selectividad a etileno y a hidrocarburos totales. De este modo en el reactor de membrana se alcanzan rendimientos a etileno del 50-52 %. Por otra parte, la ventaja que tiene la D.O.E. sobre el craqueo térmico de etano sólo puede ser puesta de manifiesto en un reactor de membrana, en el que se puede evitar la formación de depósitos carbonosos en toda la zona de reacción.

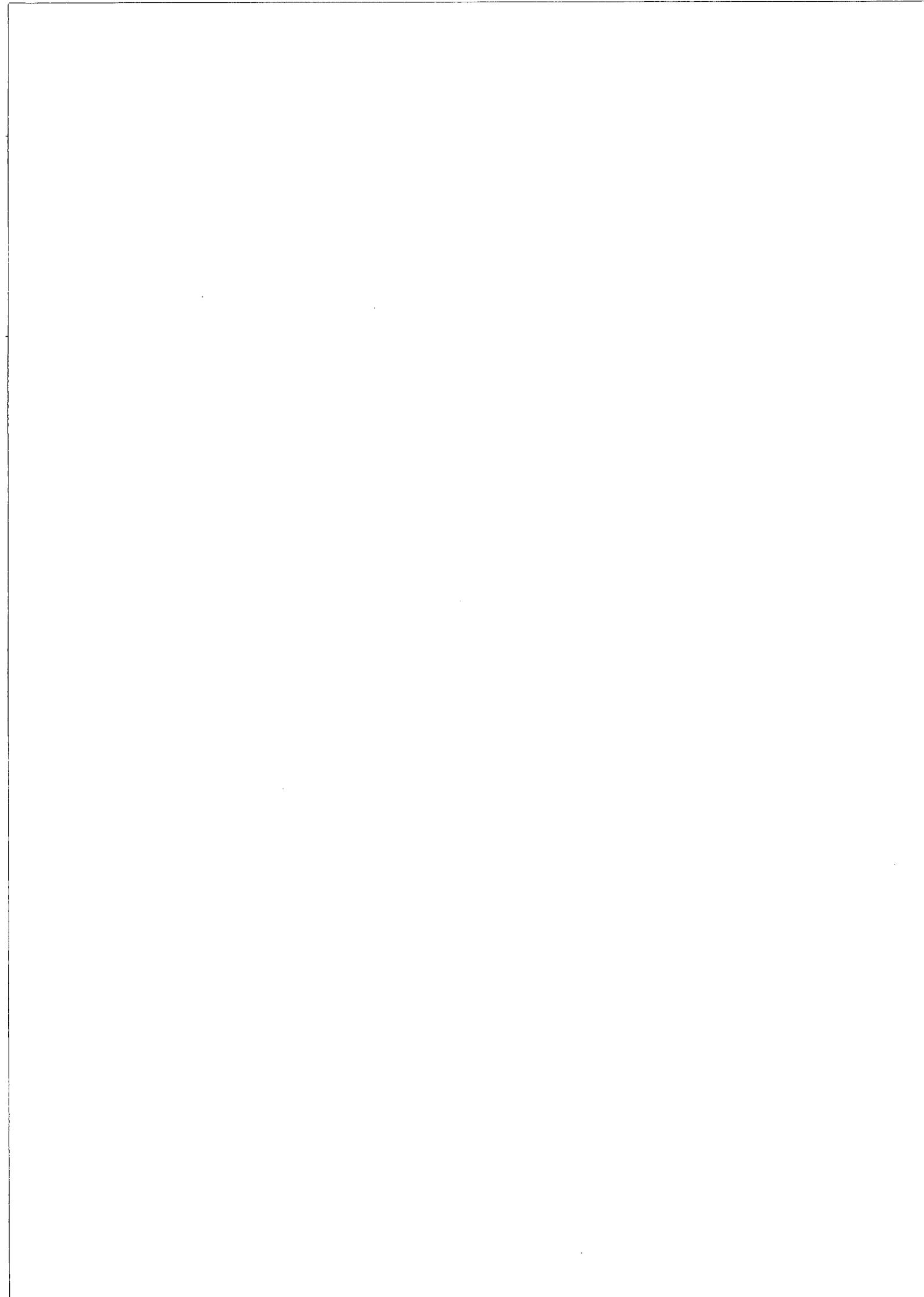
14. Un reactor constituido por un reactor de lecho fijo seguido de un reactor de membrana, conteniendo ambos el catalizador Ni/NiAl₂O₄, proporciona altos rendimientos en el proceso de oxidación parcial de metano a gas de síntesis. La difusión preferencial del hidrógeno (en un régimen cercano al Knudsen) a través de la pared porosa del reactor es el medio que permite la obtención de conversiones de metano mayores que las dictadas por las condiciones de equilibrio. Esto último se consigue también a presiones mayores de la atmosférica.

Como conclusión general, se ha desarrollado un nuevo tipo de reactor, basado en una membrana cerámica porosa, prácticamente inédito en la bibliografía en general, y en concreto en la oxidación selectiva de hidrocarburos. La aplicación de este reactor como sistema de distribución gradual de oxígeno a los procesos de A.O.M. y D.O.E. y como medio de permeación de productos en el de oxidación parcial de metano a gas de síntesis ha permitido obtener rendimientos que figuran, de forma destacada, entre los más altos publicados hasta el momento en condiciones de operación continua y alimentación sin diluyentes, es decir, en las condiciones de mayor interés ante una posible aplicación industrial. Este reactor se ha revelado además como un sistema más controlable, más resistente a la formación de puntos calientes e intrínsecamente más seguro, lo que lo convierte en un candidato ideal para reacciones exotérmicas en fase gas.

CAPÍTULO XI.

BIBLIOGRAFÍA.

XI.1. Bibliografía general. XI.2. Publicaciones resultantes de la presente investigación.



XI. BIBLIOGRAFÍA.

XI.1. Bibliografía general.

- Adris, A. M., Elnashaie, S. S. E. H., Hughes, R., *Can. J. Chem. Eng.* **69**, 1061 (1991)
- Agarwalla, S., Lund, C. R. F., *J. Membrane, Sci.*, **70**, 129 (1992).
- Ahmed, S., Moffat, J. B., *J. Catal.*, **121**, 408 (1990a).
- Ahmed, S., Moffat, J. B., *J. Catal.*, **125**, 54 (1990b).
- Aika, K., Nishiyama, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1988).
- Al-Shammary, A. F., Y., Caga, I. T., Winterbottom, J. M., Tata, A. Y., Harris, I. R., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **52**, 571 (1991).
- Al-Ubaid, A., Wolf, E. E., *Appl. Catal.*, **40**, 73 (1988).
- Al-Zahrani, S., Song, Q., Lobban, L. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (2), 251 (1994).
- Amenomiya, Y., Birss, V. I., Golezinowski, M., Galuszka, J., Sanger, A. R., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32** (3), 163 (1990).
- Amorebieta, V. T., Colussi, A. J., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4575 (1988).
- Andorf, R., Baerns, M., *Catal. today*, **6**, 445 (1990).
- Andorf, R., Mleczko, L., Schweer, D., Baerns, M., *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 891 (1991).
- Anshits, A. G., shigapov, A. N., Vereshchagin, S. N., Shevnin, V. N., *Catal. Today*, **6**, 593 (1990).
- Aparicio, L. A., Rossini, S. A., Sanfilippo, G., Rekoske, J. E., Treviño, A. A., Dumesic, J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2114 (1991).
- Asami, K., Shikada, T., Fujimoto, K., Tominaga, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2348 (1987).
- Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Foord, J. S., Green, M. L. H., Grey, C. P., Murrell, A. J., Vernon, P. D. F., *Nature*, **344** (6264), 319 (1990).
- Baerns, M., Chemical Reactor for Environmentally Safe Reactors and Products, de Lasa, H. I. y cols. (Eds.), Kluwer Academic Publisher, 283, Holanda (1993).
- Bartek, J. P., Brazdil, J. F., Hupp, J. M., Grasselli, R. K., US Pat. 4 886931 (1989).
- Battle, P. O., Carr, S. W., Copplestone, F. A., Almaer, S. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 826 (1992).
- Bhumkar, S. C., Lobban, L. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1856 (1992).
- Bozik, J. E., Swift, H. E., *J. Catal.*, **22**, 247 (1971).
- Breault, R., Poirier, M., Ratnani, K., Jean, G., International Gas Research Conference, 292 (1989).
- Brown, M. J., Parkyns, N. D., *Catal. Today*, **8**, 305 (1991).
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

- Burch, R., Chalker, S., Loader, P., Thomas, J. M., Ueda, W., *Appl. Catal. A: General*, **82**, 77 (1992).
- Burch, R., Squire, G. D., Tsang, S. C., *Appl. Catal.*, **43**, 105 (1988).
- Buyevskaya, O. V., Vanina, M. P., Saputina, N. F., Sokolovskii, V. O., *Catal. Today*, **13**, 589 (1992).
- Campbell, I., Ekstrom, A., *Natural Gas Conversion II*, Curry-Hyde, H. E., Howe, R. F. (Eds.), Elsevier Science B.V., Holanda, 229 (1984).
- Campbell, I., Saricilar, S., Hoare, I. C., Bhargara, S. K., *Appl. Catal., A: General*, **82**, 13 (1992).
- Catalytica Study Division, *Catalytic Membrane Reactors: Concepts and Applications*, Catalytica Study 4187, Mountain View, CA (1988).
- Claridge, J. B., M. L. H., Green, Tsang, S. C., York, A. P. E., Ashcroft, A. T., Battle, P. D., *Catal. Lett.*, **22**, 299 (1993).
- Concepción, P., López Nieto, J. M., Pérez-Pariente, J., *Catal. Lett.*, **28**, 9 (1994).
- Conway, S. J., Wang, D. J., Lunsford, J. H., *Appl. Catal. A: General*, **79**, L1 (1991).
- Cucinieri Colorio, G., Bonnetot, B., Vadrine, J. C., Auroux, A., II World Congress & IV European Workshop Meeting, *New Developments in Selective Oxidation*, V. Cortés y S. Vic (Eds.), P.33 (1993).
- Champagnie, A. M., Tsotsis, T. T., Minet, R. G., Wagner, E., *J. Catal.*, **134**, 713 (1992).
- Chan, T. K., Smith, K. J., *Appl. Catal.*, **60**, 13 (1990).
- Chanaud, P., Julbe, A., Larbot, A., Guizard, C., Cot, L., Borges, H., Giroir Fendler, A., Mirodatos, C., I Int. Workshop on Catalytic Membranes (1994).
- Chaumette, P., Courty, P., Dalmon, J. A., Mirodatos, C., Martin, G. A., Meriandeau, P., Hubert, J., Noels, H., Kiennemann, A., Kieffer, R., *Progress in Synthetic Fuels*, Imarisio, G., Bentgen, J. M. (Eds.), Com. Eur. Comm, 58 (1988).
- Chen, Q., Couwenberg, P. M., Marin, G. B., *AIChE J.*, **40** (3), 521 (1994b).
- Chen, Q., Couwenberg, P. M., Marin, G. B., *Catal. Today*, **21**, 309 (1994a).
- Chen, Y., Ren, J., *Catal. Lett.*, **29**, 39 (1994).
- Choudhary, V. R., Chaudhari, S. T., Pandit, M. Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1158 (1991).
- Choudhary, V. R., Chaudhari, S. T., Rajput, A. M., Rane, V. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1526 (1989).
- Choudhary, V. R., Rane, V. H., *J. Catal.*, **130**, 411 (1991).
- Christensen, T. S., Primdahl, I. I., *Hydrocarbon Processing*, **73** (3), 39 (1994).
- Chu, P., Landis, M. E., US Pat. 4 914252 (1990).
- Dautzenberd, F. M., Schlatter, J. C., Fox, J. M., Rostrup-Nielsen, J. R., Chistiansen, L. J., *Catal. Today*, **13**, 503 (1992).
- Deboy, J., Hicks, R., *J. Catal.*, **113**, 517 (1988).

- Diddans, P., Little, A., Little, I., Wade, S. R., Eur. Pat. Appl. EP 365181 (1990). *Chem. Abs.* 113: 117438s.
- Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Kharas, K. C. C., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **132**, 117 (1991).
- Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **97**, 3644 (1993).
- Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **97**, 3644 (1993).
- Doi, T., Utsumi, Y., Matsuura, I., *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary 1988*, Phillips, M. J., Terman, M. (Eds.), Chem. Ints. of Canada, **2**, 937 (1988).
- Drioli, E., Violante, V., Basile, A., *5th World Congr. on Filtration*, Niza, 449 (1990).
- Driscoll, D. J., Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **89**, 4415 (1985).
- Driscoll, D. J., Wilson, M., Wang, J. X., Lunsford, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 58 (1985).
- Dubois, J. L., Bisiaux, M., Cameron, C. J., *Natural Gas Conversion*, A. Holmen y cols. (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 107 (1991).
- Ducarme, V., Martin, G. A., *Catal. Lett.*, **23**, 97 (1994).
- Eastman, A. D., Kolts, J. H. Kimble, J. B., Boston ACS Meeting (1990).
- Edwards, J. H., Do, K. T., Tyler, R. J., *Catal. today*, **6**, 435 (1990).
- Edwards, J. H., Do, K. T., Tyler, R. J., *Fuel*, **71**, 325 (1992b).
- Edwards, J. H., Do, K. T., Tyler, R. J., *Natural Gas Conversion*, Holmen, A. y cols. (Eds.), Elsevier Science, Publishers B. V., Amsterdam, 489 (1991).
- Edwards, J. H., Do, K. T., Tyler, R. J., *The OXCO Process: The Direct Conversion of Natural Gas to Olefins and Liquid Fuels Using Fluidized-Bed Reactors*, en Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 429 (1992a).
- Edwards, J. H., Tyler, R. J., White, S. D., *Energy and Fuels*, **4**, 85 (1990b).
- Ekstrom, A., Lapszewicz, A., Campbell, I., *Appl. Catal.*, **56**, 129 (1989).
- Ekstrom, A., *The Oxidative Copupling of Methane: Reaction Pathways and their Process Implications*, en Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 99 (1992).
- Eng, D., Stoukides, M., *Catal. Lett.*, **9**, 47 (1991a).
- Eng, D., Stoukides, M., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33 (3&4)**, 375 (1991b).
- Erdöhelyi, A., Solymosi, F., *J. Catal.*, **123**, 31 (1990).
- Fang, T., Yeh, C. T., *J. Catal.*, **69**, 227 (1981).
- Fierro, J. L. G., *Actas XIII Simp. Iberoam. de Catal.*, Segovia, Vol I, III-1 (1992).
- Finol, C., Menéndez, M. Monzón, A., Santamaría, J., *Chem. Eng. Commun.*, en prensa (1995).
- Fox, J. M., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35 (2)**, 169 (1993).
- Gaffney, A. M., Jones, C. A., Leonard, J. J., Sofranko, J. A., *J. Catal.*, **114**, 422 (1988).
- Galuszka, J., *Catal. Today*, **21**, 321 (1994),

- Gellings, P. J., Koopmans, H. J., Burggraaf, A. J., *Appl. Catal.*, **39**, 1 (1988).
- Gobina, E., Hughes, R., *J. Membr. Sci.*, **90**, 11 (1994).
- Gonzalo, A., Tesis de Licenciatura, Universidad de Zaragoza (1994).
- Govind, R., Atnoor, D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 591 (1991).
- Gryaznov, V. M., Smirnov, V. S., *Russ. Chem. Rev.*, **43** (10), 821 (1974).
- Gur, T. M., Belzner, A., Huggins, R. A., *J. Membr. Sci.*, **75**, 151 (1992).
- Gur, T. M., Huggins, R. A., *J. Catal.*, **102**, 443 (1986).
- Hamid, B. B. A., Moyes, R. B., *Catal. Today.*, **10**, 267 (1991).
- Hammer, G., Lübcke, T., Kettner, R., Davis, R. N., Recknagel, H., Commichau, A., Neumann, H. J., Paczynska-Lahme, B., *Natural Gas*, Ullmann's Encyclopedia (5th edition), Vol. A17, 73 (1991).
- Hatano, M., Hinson, P. G., Vines, K. S., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **124**, 557 (1990).
- Hatano, M., Otsuka, K., *Inorg. Chim. Acta*, **146**, 243 (1988).
- Hayakawa, T., Andersen, A. G., Orita, H., Shimizu, M., Takehira, K., *Catal. Lett.*, **16**, 373 (1992).
- Hazbum, E. A., *U. S. Patent* 4791079 (1988).
- Hazbum, E. A., *U. S. Patent* 4827071 (1989).
- Hickman, D. A., Schmidt, L. D., *J. Catal.*, **138**, 267 (1992).
- Hickman, D. A., Schmidt, L. D., *Science*, **259**, 343 (1993).
- Hinsen, W., Bytyn, W., Baerns, M., *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlin, **3**, 581 (1984).
- Hochmuth, J. K., *Appl. Catal. B: Environmental*, **1**, 89 (1992).
- Hsieh, H. P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33** (1&2), 1 (1991).
- Huff, M., Schmidt, L. D., *J. Phys. Chem.*, **97** (45), 11815 (1993).
- Hupp, S. S., Swift, H. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18** (2), 177 (1979).
- Hutchings, G. J., Scurrall, M. S., *Studies of the Mechanism of the Oxidative Coupling of Methane Using Oxide Catalysts*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 200 (1992).
- Hutchings, G. J., Scurrall, M. S., Woodhouse, J., *Catal. Lett.*, **5**, 301 (1990).
- Ilias, S., Govind, R., *AIChE Symp. Ser.*, **85** (268), 18 (1989).
- Ionanides, T., Gavalas, G. R., *J. Membrane Sci.*, **77**, 207 (1993).
- Ito, T., Lunsford, J. H., *Nature*, **314**, 721 (1985).
- Ito, T., Wang, J. X., Lin, C. H., Lunsford, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 311 (1985).
- Ito, T., Wang, J., Lunsford, J. H., *Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985).
- Iwamatsu, E., Moriyama, T., Takasaki, N., Aika, K., *J. Catal.*, **113**, 25 (1988).
- Jiang, Y., Yentekakis, I. V., Vayenas, c. G., *Science*, **264**, 1563 (1994).
- Jones, C. A., Leonard, J. J., Sofranko, J. A., *Energy and Fuels*, **1**, 12 (1987).
- Jones, C. A., Leonard, J. J., Sofranko, J. A., *U. S. Patents*, 4443644, 4443645, 4443646, 4443647, 4443648, 4443649, 4444984 (1984).

- Julbe, A., Chanaud, P., Larbot, A., Guizard, C., Cot, L., Mirodatos, C., Borges, H., *Key Engineering Materials*, **61 y 62**, 65 (1991).
- Kaddouri, A., Anouchinsky, R., Carballo, L., Mazzocchia, C., II World Congress & IV European Workshop Meeting, *New Developments in Selective Oxidation*, V. Cortés y S. Vic (Eds.), P.34 (1993).
- Kalenik, Z., Wolf, E. E., *The Role of Gas-Phase Reactions During Methane Oxidative Coupling*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 30 (1992).
- Keller, G. E., Bhasin, M. M., *J. Catal.*, **73**, 9 (1982).
- Kennedy, E. M., Cant, N. W., *Appl. Catal. A: General*, **87**, 171 (1992).
- Khan, A. Z., Ruckenstein, E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1290 (1993b).
- Khan, A. Z., Ruckenstein, E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 587 (1993a).
- Kimble, J. B., Kolts, J. H., *Energy Progress*, **6 (4)**, 226 (1986).
- Kiwi, J., Thampi, K. R., Mouddib, N., Grätzel, M., Albers, P., *Catal. Lett.*, **18**, 151 (1993).
- Kolts, J. H., Kimble, J. B., Eur. Pat. EP 206042 (1986a).
- Kolts, J. H., Kimble, J. B., Eur. Pat. EP 206044 (1986b).
- Kolts, J. H., Lunsford, J. H., Austr. Pat. AU 8 654352 (1986).
- Kooh, A., Dubois, J. L., Mimoun, H., Cameron, C. J., *Catal. Today*, **6**, 453 (1990).
- Korf, S. J., Roos, J. A., de Bruijn, N. A., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Catal. Today*, **2**, 535 (1989c).
- Korf, S. J., Roos, J. A., Bruijn, N. A., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Catal. Today*, **2**, 535 (1988).
- Korf, S. J., Roos, J. A., de Bruijn, N. A., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Catal. Today*, **58**, 131 (1990a).
- Korf, S. J., Roos, J. A., de Bruijn, N. A., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1433 (1987).
- Korf, S. J., Roos, J. A., Derksen, J. W. H. C., van Vreeman, J. A., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Appl. Catal.*, **59**, 291 (1990b).
- Korf, S. J., Roos, J. A., Diphorn, J. M., Veehof, J. G., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Catal. Today*, **4**, 279 (1989b).
- Korf, S. J., Roos, J. A., J. G., Ross, J. R. H., *The Development of Doped Li/MgO Catalyst Systems for the Low-Temperature Oxidative Coupling of Methane* en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 168 (1992).
- Korf, S. J., Roos, J. A., Veltman, L. J., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Appl. Catal.*, **56**, 119 (1989a).

- Kuo, J. C. W., *Engineering Evaluation of Direct Methane Conversion Processes*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 483 (1992).
- Kuo, J. C. W., Kresge, C. T., Palermo, R. E., *Catal. Today*, **4**, 483 (1989).
- Labinger, J. A., *Catal. Lett.*, **1**, 371 (1988).
- Labinger, J. A., Ott, K. C., *J. Phys. Chem.*, **91** (11), 2682 (1987).
- Labinger, J. A., Ott, K., *J. Phys. Chem.*, **91**, 2682 (1987).
- Lafarga, D., Tesis de Licenciatura, Universidad de Zaragoza (1993).
- Lane, G. S., Wolf, E. E., *J. Catal.*, **113**, 144 (1988a).
- Lane, G. S., Wolf, E. E., *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary 1988*, Phillips, M. J., Ternan, M. (Eds.), Chem. Ints. of Canada, **2**, 944 (1988b).
- Larkins, F. P., Nordin, M. R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 409 (1988).
- Lee, J. S., Oyama, S. T., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30** (2), 249 (1988).
- Lin, C. H., Wang, J. X., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **111**, 302 (1988).
- Lin, C., Campbell, K. D., Wang, J., Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **90**, 534 (1986).
- Lo, M. Y., Argawal, S. K., Marcelin, G., *J. Catal.*, **112**, 168 (1988).
- Lugo, H. J., Finol, D. M., Méndez, X. R., II World Congress & IV European Workshop Meeting, *New Developments in Selective Oxidations*, Cortés, V. y Vic, S. (Eds.), E.5 (1993).
- Lund, C. R. F., *Catal. Lett.*, **12**, 395 (1992a).
- Lund, C. R. F., *Catal. Lett.*, **13**, 423 (1992b).
- Lunsford, J. H., Hinson, P. G., Rosynek, M. P., Shi, C., Xu, M., Yang, X., *J. Catal.*, **147**, 301 (1994).
- Lunsford, J. H., *Natural Gas Conversion II*, Curry-Hyde, H. E, Howe, R. F. (Eds.), Elsevier Science B. V., Holanda (1994).
- Lunsford, J. H., *Natural Gas Conversion*, Holmen, A. y cols. (Eds.), Elsevier Science, Publishers B. V., Amsterdam, 3 (1991).
- Machida, K., Enyo, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1639 (1987).
- Maitra, A. M., *Appl. Catal., A: General*, **114**, 65 (1994).
- Maitra, A. M., *Appl. Catal., A: General*, **104**, 11 (1993).
- Martin, G. A., Mirodatos, C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1393 (1987).
- Matherne, J. L., Culp, G. L., *Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Chicago* (1990).
- Matherne, J. L., Culp, G. L., *Direct Conversion of Methane to C₂s and Liquid Fuels: Process Economics*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 463 (1992).
- Matsuura, I., Utsumi, Y., Doi, T., *Appl. Catal.*, **47**, 299 (1989a).
- Matsuura, I., Yoshida, Y., Eur. Pat. Appl. EP 320301 (1989b).

- McNamara, D. J., Korf, S. J., Seshan, K., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *The Canadian J. Chem. Eng.*, **69**, 883 (1991).
- Michaels, A. S., 7th ESMST Summer School, Twente University (1989).
- Michaels, J. N., Vayenas, C. G., *J. Catal.*, **85**, 447 (1984).
- Mimoun, H., Robine, A., Bonnaudet, S., Cameron, C. J., *Chem. Lett.*, **12**, 2185 (1989).
- Miró, E. E., Santamaría, J. M., Wolf, E. E., *J. Catal.*, **124**, 451 (1990a).
- Miró, E. E., Santamaría, J. M., Wolf, E. E., *J. Catal.*, **124**, 465 (1990b).
- Mirodatos, C., Martin, G. A., Bertolini, J. C., Saint-Just, J., *Catal. Today*, **4**, 301 (1989).
- Mirodatos, C., Martin, G. A., *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary 1988*, Phillips, M. J., Terman, M. (Eds.), Chem. Ints. of Canada, **2**, 899 (1988).
- Mirodatos, C., Perrichon, V., Durupty, Moral, P., *Catalyst Deactivation 1987*, Delmon, B. and Froment G. F. (Eds.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterda, 183 (1987).
- Monet, G. P., Vermeulen, T., *Chem. Eng. Prog. Symp., Ser.*, **55 (25)**, 109 (1959).
- Montgomery, P. D., Moore, R. N., Knox, W. R., *U. S. Patent*, 3965206 (1976).
- Morales, E., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **118**, 255 (1989).
- Nishiyama, T., Aika, K., *J. Catal.*, **122**, 346 (1990).
- Nozaki, T., Fujimoto, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1248 (1992).
- Nozaki, T., Hashimoto, S., Omata, K., Fujimoto, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1174 (1993).
- Nozaki, T., Yamazaki, O., Omata, K., Fujimoto, K., *Chem. Engng. Sci.*, **47 (9-11)**, 2945 (1992).
- Olivera, P., Maza, J., Jiménez, A., Rodríguez, I., Guerrero, A., Fierro, J. L. G., II World Congress & IV European Workshop Meeting, *New Developments in Selective Oxidation*, V. Cortés y S. Vic (Eds.), B.3 (1993).
- Omata, K., Hashimoto, S., Tominaga, H., Fujimoto, K., *Appl. Catal.*, **52**, L1 (1989).
- Onsager, D.T., Lodeng, R., Soraker, P., Anundskaas, A., Helleborg, B., *Catal. Today*, **4**, 355 (1989).
- Otsuka, K., Hatano, M., Amaya, T., *J. Catal.*, **137**, 487 (1992).
- Otsuka, K., Hatano, M., *Partial Oxidation of Methane over Metal Oxides: Reaction Mechanism and Active Oxygen Species*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 78 (1992).
- Otsuka, K., Jinno, K., *Inorg. Chim. Acta*, **121**, 237 (1986).
- Otsuka, K., Jinno, K., Morikawa, A., *Chem. Lett.*, **499** (1985).
- Otsuka, K., Jinno, K., Morikawa, A., *J. Catal.*, **100**, 353 (1986b).
- Otsuka, K., Komatsu, K., Jinno, Y., Uragami, Morikawa, A., *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary 1988*, Phillips, M. J., Terman, M. (Eds.), Chem. Ints. of Canada, **2**, 915 (1988).
- Otsuka, K., Komatsu, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 388 (1987).

- Otsuka, K., Liu, Q., Hatano, M., Morikawa, A., *Chem. Lett.*, 903 (1986a).
- Otsuka, K., Nakajima, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1 (83)**, 1315 (1987).
- Otsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **30 (6)**, 385 (1987).
- Otsuka, K., Shimizu, Y., Komatsu, T., *Chem. Lett.*, 1835 (1987).
- Otsuka, K., Yokoyama, S., Morikawa, A., *Chem. Lett.*, 319 (1985b).
- Padró, C., Baronetti, G. T., Castro, A. A., Scelza, O. A., *Actas XIII Simp. Iberoam. Catal, Segovia*, **Vol 1**, 431 (1992).
- Parkyns, N. D., Warburton, C. I., Wilson, J. D., *Catal. Today*, **18**, 385 (1993).
- Peil, K. P., Marcelin, G., Goodwin, J. G. Jr, *The role of Lattice Oxygen in the Oxidative Methane Coupling*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 138 (1992).
- Pitchai, R., Klier, K., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **28 (1)**, 13 (1986).
- Raimbault, C., Cameron, C. J., *Natural Gas Conversion*, Holmen, A. y cols. (Eds.), Elsevier Science, Publishers B. V., Amsterdam, 479 (1991).
- Reyes, S. C., Iglesia, E., Kelkar, C. P., *Actas, XIII Simp. Iberoam. Catal.*, **1**, 473, Segovia (1992).
- Reyes, S. C., Iglesia, E., Kelkar, C. P., *Catal. Lett.*, **19**, 167 (1993a).
- Reyes, S. C., Iglesia, E., Kelkar, C. P., *Chem. Engng. Sci.*, **48 (14)**, 2643 (1993b).
- Roos, J. A., Bakker, A. G., Bosch, H., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H., *Catal. Today*, **1**, 133 (1987).
- Ruckenstein, E., Khan, A. Z., *Catal. Lett.*, **18**, 27 (1993a).
- Ruckenstein, E., Khan, A. Z., *J. Catal.*, **141**, 628 (1993b).
- Santamaría, J. M., Miró, E. E., Wolf, E. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1157 (1991).
- Santamaría, J., Menéndez, M., Peña, J. A., Barahona, J. I., *Catal. Today*, **13**, 353 (1992).
- Santos, A., Santamaría, J., Menéndez, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, en prensa (1995).
- Saracco, G., Specchia, V., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36 (2)**, 305 (1994).
- Schweer, D., Mleczko, L., Baerns, M., *Catal. Today*, **21**, 357 (1994).
- Shamsi, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32 (9)**, 1877 (1993).
- Shen, H. et cols., *Chinese J. Catal.*, **11**, 60 (1990). *Chem. Abs.* 112: 199159t.
- Shigapov, A.N., Novozhilova, M. A., Vereshchagin, S. N., Anshits, A. G., Sololovskii, V. D., *Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 397 (1988).
- Slagtern, A., Ivar, M. D., Jens, H. J., Hansen, E., Seiersten, M., *Appl. Catal. A: General*, **91**, 13 (1992).
- Sloot, H. J., Smolders, C. A., van Swadij, W. P. M., Versteeg, G. F., *AIChE, J.*, **38 (6)**, 887 (1992).
- Smith, K. J., Galuszka, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 14 (1994).
- Smith, K. J., Painter, T. M., Galuszka, J., *Catal. Lett.*, **11**, 301 (1991).
- Sofranko, J. A., Leonard, J. J., Jones, C. A., *J. Catal.*, **103**, 302 (1987).

- Solbakken, A., *Natural Gas Conversion*, Holmen, A. et al. (Eds.), Elsevier Science Publishers, B. V., Amsterdam, 447 (1991).
- Srivastava, R. D., Zhou, P., Stiegel, G. J., Rao, V. U. S., Cinquegrane, G., *Direct Conversion of Methane to Liquid Fuels and Chemicals*, Catalysis, Vol. 9, Specialist Periodical Report, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 183 (1992).
- Stoukides, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1745 (1992).
- Suzuki, T., Wada, K., Watanabe, Y., *Appl. Catal.*, **59**, 213 (1990).
- Swift, H. E., Bozik, J. E., *J. Catal.*, **21**, 212 (1971).
- Tasjian, V., Cassir, M., Devynck, J., Rummel, W., *Appl. Catal., A: General*, **108**, 157 (1994).
- Tong, Y., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **126**, 291 (1990).
- Tonkovich, A. L., Carr, R. W., Aris, R., *Science*, **262**, 221 (1993).
- Tung, W. T., Lobban, L. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1621 (1992).
- Ueda, W., *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary 1988*, Phillips, M. J., Terman, M. (Eds.), Chem. Ints. of Canada, **2**, 960 (1988).
- Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., Matsuda, T., Kikuchi, E. *Appl. Catal.*, **67**, 223 (1991).
- Van der Wiele, K., Geerts, J. W. M. H., van Kasteren, J. M. N., *Elementary Reactions and Kinetic Modeling of the Oxidative Coupling of Methane*, en *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Wolf, E. E. (Ed.), van Nostrand Reinhold, Nueva York, 138 (1992).
- Veldsink, J. W., van Damme, R. M. J., Versteeg, G. F., van Swaaij, W. P. M., *Chem. Engng. Sci.*, **47**, 2939 (1992).
- Vermeiren, W. J. M., Blomsma, E., Jacobs, P. A., *Catal. Today*, **13**, 427 (1992).
- Vernon, P. D. F., Green, M. L. H., Cheetham, A. K., Ashcroft, A. T., *Catal. Today*, **13**, 417 (1992).
- Wade, S. R., Eur. Pat. Appl. EP 316075 (1989). *Chem. Abs.* 111: 99382w.
- Wang, D., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **151**, 155 (1995).
- Wang, D., Xu, M., Shi, C., Lunsford, J. H., *Catal. Lett.*, **18**, 323 (1993).
- Ward, M. B., Lin, M. J., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **50**, 306 (1977).
- Warren, B. K., *Catal. Today*, **13**, 311 (1992).
- Washburn, E. W., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **7**, 115 (1921).
- Westerterp, K. R., *Chem. Engng. Sci.*, **47** (9-11), 2195 (1992).
- Xu, M., Shi, C., Yang, X., Rosynek, M. P., Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **96**, 6395 (1992).
- Xueping, F., Shuben, L., Jingzhu, L., Jingfang, G., Dexin, Y., *J. of Molecular Catal. (China)*, **6** (4), 262 (1992).
- Yan, Q. J., Wang, Y., Jin, Y. S., Chen, Y., *Catal. Lett.*, **13**, 221 (1992).
- Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K., Morooka, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 616 (1994).

- Yarlagadda, P. S., Morton, L. A., Hunter, N. R., Gesser, H. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 252 (1988).
- Yates, D. J. C., Zlotin, N. E., *J. Catal.*, **111**, 317 (1988).
- Yeung, K. L., Varma, A., *Abs. 1st Int. Workshop on Catal. Membr.*, C6 (1994).
- Yingli, B., Kaiji, Z., Yutao, J., Chiwen, T., Xiangguong, Y., *Appl. Catal.*, **39**, 185 (1988).
- Yingli, B., Xinrui, X., LiTao, L., Kaiji, Z., II World Congress & IV European Workshop Meeting, *New Developments in Selective Oxidation*, V. Cortés y S. Vic (Eds.), E.8 (1993).
- Yun, J., Qiquan, Y., He, W., *Wuli Huaxue Xuebao*, **6** (6), 651 (1990). *Chem. Abs.* 114: 45444m.
- Zaman, J., Chakma, A., *J. Membrane Sci.*, **92**, 1 (1994).
- Zaspalis, V. T., *Tesis Doctoral*, Universidad de Twente, Holanda (1990).
- Zaspalis, V. T., van Praag, W., Keizer, K., van Ommen, J. G., Ross, J. H. R., Burggraf, A. J., *Appl. Catal.*, **74**, 235 (1981).
- Zhang, H. S., Wang, J. X., Driscoll, D. J., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **112**, 366 (1988).
- Zhang, Z. L., Au, C. T., Tsai, K. R., *Appl. Catal.*, **62**, L29 (1990).
- Zhou, S., Zhou, X., Wan, H., Tsai, K. R., *Catal. Lett.*, **20**, 179 (1993a).
- Zhou, X., Zhang, W., Wan, H., Tsai, K., *Catal. Lett.*, **21**, 113 (1993b).

XI.2. Publicaciones resultantes de la presente investigación.

Comunicaciones a congresos.

“Estudio Preliminar de Reactores Basados en Membranas Cerámicas para la Síntesis de Hidrocarburos por Acoplamiento Oxidativo de Metano”, J. Coronas, M. Menéndez, A. Monzón y J. Santamaría, *Primer Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM-92)*, Murcia, Septiembre 1992, p. 147-148.

“Catalytic Reactor Engineering for the Oxidative Coupling of Methane. Use of a Fluidized Bed and a Ceramic Membrane Reactor”, A. Santos, C. Finol, J. Coronas, D. Lafarga, M. Menéndez and J. Santamaría. *II World Congress & IV European Workshop Meeting, "New Developments in Selective Oxidation"*, Benalmádena (Málaga), September 1993, P.42 (8 p).

“Synthesis of Hydrocarbons by Oxidative Coupling of Methane: Use of a Porous Ceramic Membrane Reactor”, J. Coronas, D. Lafarga, A. Monzón, M. Menéndez, A. Monzón and J. Santamaría. *6º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química*, Barcelona, Octubre 1993, p. 265-266.

“Desarrollo de un Reactor de Lecho Fijo con Pared Cerámica Porosa para la Reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano”, J. Coronas, D. Lafarga, A. Monzón, M.

Menéndez y J. Santamaría. *Reunión Anual del Grupo Especializado de Catálisis de la RSEQ*, Córdoba, Julio 1993, p. 133-134.

“Use of a Ceramic Membrane Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Higher Hydrocarbons”, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry*, Tübingen (Germany), August 1994, p. 398-401.

“Producción de Hidrocarburos por Acoplamiento Oxidativo de Metano en Reactor de Lecho Fijo con Pared de Cerámica Porosa”, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Concepción (Chile), Septiembre 1994, p. 1219-1224.

“Development of Ceramic Membrane Reactors with a Non-Uniform Permeation Pattern. Application to Methane Oxidative Coupling”, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *13th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE)*, Baltimore (USA), September 1994, PG-26.

“Methane Oxidative Coupling Using Porous Ceramic Membrane Reactors. Effect of an Increased Permeation Flow”. J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. Aceptado para su presentación al 4th International Natural Gas Conversion Symposium, Kruger National Park (South Africa), November 1995.

Artículos.

“El Gas Natural como Materia Prima. II. Proceso de Acoplamiento Oxidativo de Metano”, J. Santamaría, M. Menéndez, J. Coronas, J. Aurensanz. *Ingeniería Química*, 131-136, Abril 1994.

“Reactor Engineering Studies of Methane Oxidative Coupling on a Li/MgO Catalyst”, A. Santos, C. Finol, J. Coronas, M. Menéndez and J. Santamaría. *Studies Surf. Sci. Catal.*, **81**, 171-176 (1994).

“Catalytic Reactor Engineering for the Oxidative Coupling of Methane. Use of a Fluidized Bed and a Ceramic Membrane Reactor”, A. Santos, C. Finol, J. Coronas, D. Lafarga, M. Menéndez, J. Santamaría. *Studies Surf. Sci. Catal.*, **82**, 387-394 (1994).

“Methane Oxidative Coupling Using Porous Ceramic Membrane Reactors. Part II: Reaction Studies”, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *Chem. Engng. Sci.* **49(12)**, 2015-2025 (1994).

“Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Ceramic Membrane Reactor”, A. Santos, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Catal. Lett.*, **30**, 189 (1995).

“Development of Ceramic Membrane Reactors with a Non-Uniform Permeation Pattern. Application to Methane Oxidative Coupling”, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *Chem. Engng. Sci.*, en prensa.

“The Porous-Wall Ceramic Membrane Reactor: an Inherently Safer Device for Gas-Phase Oxidation of Hydrocarbons”, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. Aceptado para ser publicado en *Journal of Prevention in the Process Industries*.

“Oxidative Dehydrogenation of Ethane Using Porous Ceramic Membranes Reactors”. J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, en preparación.

“Simulation of Methane Oxidative Coupling in a Porous Ceramic Membrane Reactor”. D. Lafarga, A. Gonzalo, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, en preparación.

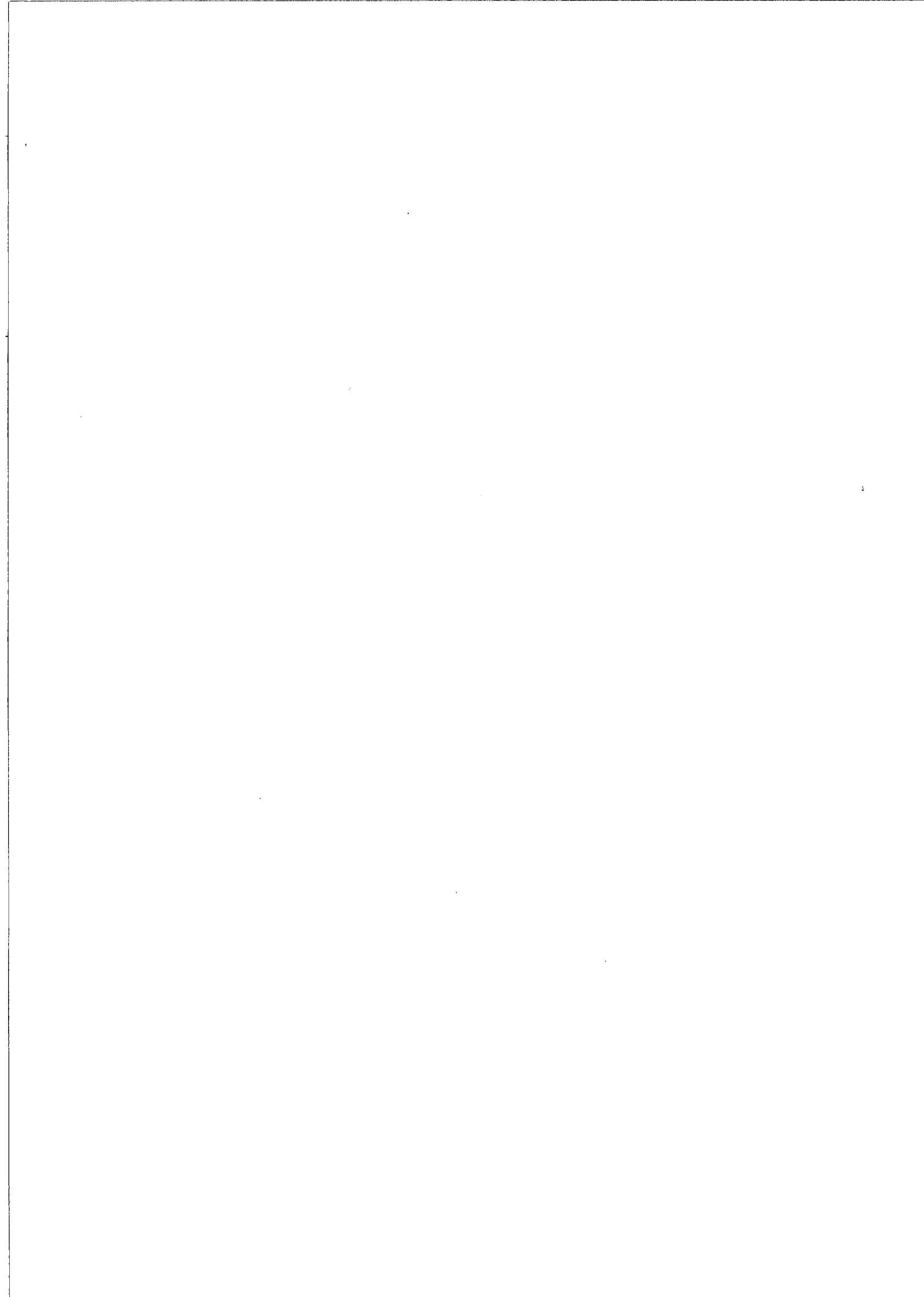
“Oxidative Coupling of Methane over Li/MgO, Li/Sn/MgO, Li/Na/MgO, Li/La/MgO and Na/W/Mn/SiO₂ Catalysts. Comparison of Conventional Fixed Beds and Ceramic Membrane Reactors”. P. Miguel, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, en preparación.

Patentes.

“Reactor con Pared de Cerámica Porosa y Método para Obtener Hidrocarburos a Partir de Metano”, M. Menéndez, J. Santamaría, A. Monzón, J. Coronas. *Solicitud de Patente Española*, nº P9301314, 14/6/93.

ANEXO.

A.1. Programa para la simulación de un reactor de membrana catalítica para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano. A.2. Variables.



ANEXO.**A.1. Programa para la simulación de un reactor de membrana catalítica para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano.**

```

C
C   SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA
C   REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO
C   MEMBRANA CATALÍTICA
C   CON VARIACIÓN DE LA PRESIÓN
C   NO ISOTERMO, BALANCES DE CALOR
C
PROGRAM MBMOCNISOT
CHARACTER NOM*5
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
DIMENSION Y(7),NOM(7),WMOL(7)
COMMON /DATOS/ PEXT,T,XLONG,PMOL,CTE1,CTE2,ESP,DEXT
COMMON /DATOS2/ DENSC,POR,SEC
COMMON /FPER/ FPER,FLUJ
COMMON /FUN/ F(7)
COMMON /PRE/ WSOL,VLEC,DENS,DIFR,ESF,DPAR
DATA WMOL /16.D-3,32.D-3,30.D-3,44.D-3,18.D-3,28.D-3,28.D-3/

C
C   LECTURA POR PANTALLA
C
WRITE(*,*)'¿TEMPERATURA, 933, 963, 993 Ó 1023 K?'
READ(*,*)TENT
WRITE(*,*)'¿CAUDAL TOTAL DE ALIMENTACION (CC/MIN)?'
READ(*,*)FET
WRITE(*,*)'¿PRIMER (100*O2)/(O2+CH4)?'
READ(*,*)I1
WRITE(*,*)'¿ULTIMO (100*O2)/(O2+CH4)?'
READ(*,*)I2
DO 200 IR=I1,I2,3
WRITE(*,*)IR
XLONG=0.14

C
C   PARÁMETROS DEL MODELO

```

C

```
DENSC=2300.0
SEC=2.1645D-5
P=1.225
POR=0.5857
WSOL=2.887D-3
VLEC=3.0303D-6
DIFR=6.89D-6
DPAR=375.D-6
ESF=0.8
T=TENT
FO2=FET*IR/100.0
QM=(FET-FO2)*6.9286D-7
ESP=1.75D-3
DEXT=1.01D-2
CTE1=0.4644D-2
CTE2=0.2642D-6
PMOL=0.032
FLUJ=0.
```

C

C CÁLCULO DE LA PRESIÓN EXTERIOR

C

```
IF(TENT.EQ.933) THEN
PEXT=0.26068+0.094546*FO2-1.6560D-4*(FO2**2)
END IF
IF(TENT.EQ.963) THEN
PEXT=0.23564+0.097752*FO2-1.7505D-4*(FO2**2)
END IF
IF(TENT.EQ.993) THEN
PEXT=0.22534+0.100380*FO2-1.8216D-4*(FO2**2)
END IF
IF(TENT.EQ.1023) THEN
PEXT=0.20619+0.102980*FO2-1.9121D-4*(FO2**2)
END IF
PEXT=PEXT*1.0D5
```

C

C ESCRITURA DE RESULTADOS

C

```
OPEN(1,FILE='DAS.RES',STATUS='OLD')
```

```
Y(1)=QM
Y(2)=0.
Y(3)=0.
Y(4)=0.
Y(5)=0.
Y(6)=0.
Y(7)=0.
FCH4=Y(1)
FO2=Y(2)

C
C   CONTADORES
C

JNPASOS=4000
PASOS=4.0D3
DZ=XLONG/PASOS
CONT=0.05
DO 100 JMM=1,JNPASOS
Z=JMM*DZ
ZZ=Z*100.0

C
C   ASIGNACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURA EXTERIOR.
C   PARA CADA UNA DE LAS TEMPERTARURAS NOMINALES
C

IF(TENT.EQ.933) THEN
TOT=933.3+13.33*ZZ-0.9421*(ZZ**2)
END IF
IF(TENT.EQ.963) THEN
TOT=959.9+16.01*ZZ-1.093*(ZZ**2)
END IF
IF(TENT.EQ.993) THEN
TOT=988.6+18.41*ZZ-1.262*(ZZ**2)
END IF
IF(TENT.EQ.1023) THEN
TOT=1019+18.21*ZZ-1.248*(ZZ**2)
END IF
CALL RKG (Y,DZ,WMOL,P,T,TOT)

C
C   CÁLCULO DE CONVERSIONES, SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO
C   IMPRESIÓN DE RESULTADOS
```

C

```

RX=Z/XLONG
IF(JMM.EQ.JNPASOS) THEN
  CONVO2=(1-Y(2)/FLUJ)*100.0
  FSAL=0.0
  DO 210 JK=1,7
  FSAL=FSAL+Y(JK)
210  CONTINUE
  FSAL=FSAL/6.9286D-7
  WRITE(1,*)'IR=',IR
  WRITE(1,*)'FENT=',FET,'FSAL=',FSAL
  CONV=(1-Y(1)/FCH4)*100.0
  SELECT=((2*Y(6)+2*Y(3))/(2*Y(3)+Y(4)+2*Y(6)+Y(7)))*100.0
  WRITE(1,*)'XO2=',CONVO2,'XCH4=',CONV
  CONT=CONT+0.05
  END IF
  IF(JMM.EQ.JNPASOS) THEN
    RMO=(1.0-CONVO2/100.0)*FCH4/Y(2)
    WRITE(1,*)'SC2+','=',SELECT,'RMO=',RMO
    WRITE(1,*)' '
  END IF
100  CONTINUE
200  CONTINUE
101  CLOSE(1)
      PAUSE
      STOP
      END

```

C

C INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES
 C MÉTODO RUNGE-KUTTA-GILL

C

```

SUBROUTINE RKG (Y,DZ,WMOL,P,T,TOT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
REAL K(4,20),R(4)
DIMENSION Y(7),Q(4,20),C1(3),C2(3),C3(3),WMOL(7),S(4)
$ ,REAC(4),RMEM(7)
COMMON /FUN/ F(7)
DATA C1/1.0,0.585786,3.414214/,C2/0.0,0.1213203,
$ -4.1213203/,C3/0.5,0.2928932,1.7071068/

```

```

DO 10 JI=1,7
Q(1,JI)=0
10 CONTINUE
S(1)=0.
DO 20 J=1,4
CALL FUNCT(F, Y, WMOL,DZ,P,REAC,RMEM)
CALL TEMPE(T, Y,REAC,DZ,TOT,INTT,RMEM)
DO 30 JI=1,7
K(J,JI)=DZ*F(JI)
30 CONTINUE
R(J)=DZ*INTT
IF (J.EQ.4) GOTO 50
DO 40 JI=1,7
Q(J+1,JI)=C1(J)*K(J,JI)+C2(J)*Q(J,JI)
Y(JI)=Y(JI)+C3(J)*(K(J,JI)-Q(J,JI))
40 CONTINUE
S(J+1)=C1(J)*R(J)+C2(J)*S(J)
T=T+C3(J)*(R(J)-S(J))
20 CONTINUE
50 DO 60 JI=1,7
Y(JI)=Y(JI)+K(4,JI)/6-Q(4,JI)/3
60 CONTINUE
T=T+R(4)/6-S(4)/3
RETURN
END

```

C
C
C

CÁLCULO DE LAS FUNCIONES INTEGRABLES

```

SUBROUTINE FUNCT (F, Y, WMOL,DZ,P,REAC,RMEM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
DIMENSION Y(7),WMOL(7)
DIMENSION RMEM(7),RCAT(7),F(7),REAC(4)
COMMON /DATOS/ PEXT, T, XLONG, PMOL, CTE1, CTE2, ESP, DEXT
COMMON /DATOS2/ DENSC, POR, SEC
COMMON /FPER/ FPER, FLUJ
COMMON /CONC/ C(7)

```

C
C
C

CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES

```

SUMA=0.
DENSM=2807.0
SECM=4.4862D-5
DO 10 JNN=1,7
SUMA=SUMA+Y(JNN)
10 CONTINUE
DO 20 JNN=1,7
C(JNN)=Y(JNN)*P/SUMA/0.082/T
20 CONTINUE
C
C CÁLCULO DE LAS FUNCIONES
C
CALL KINETICS (RCAT,RMEM,REAC)
DO 40 JNN=1,7
F(JNN)=SEC*(RCAT(JNN)*(1.D-6)*(1-POR)*DENSC)*1000.
$ RMEM(JNN)*DENSM*SECM*1000.
40 CONTINUE
C
C CÁLCULO DEL TÉRMINO DE PERMEACIÓN
C
PINT=P*101325.
PO2=PINT*Y(2)/SUMA
PMED=(PEXT+PO2)/2
DP=PEXT-PO2
CALL VISC (T,VISCO2)
FPER=CTE1*CTE2**2.*PMED*DP/32./VISCO2/ESP*(1+5.013*(2*VISCO2
$ PMED/CTE2*((8.3144*T/PMOL)**0.5)))*0.37765*DEXT/T
FLUJ=FLUJ+DZ*FPER/4
F(2)=F(2)+FPER
CALL PRES (P,SUMA,T,DENSC,VISCO2,Y,POR,WMOL,DZ)
RETURN
END
C
C CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN
C
SUBROUTINE KINETICS (RCAT,RMEM,REAC)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
DIMENSION RCAT(7),RMEM(7),K0(4),E(4),M(4),N(4),
$ REAC(4),A(2),B(2)

```

```

COMMON /CONC/ C(7)
COMMON /DATOS/ PEXT,T,XLONG,PMOL,CTE1,CTE2,ESP,DEXT
COMMON /DATOS2/ DENSC,POR,SEC
DATA K0/1.5D4,6.0D5,1.D2,1.D-10/
DATA E/51,99,6,-220/
DATA M/0.4,0.8,0.8,0.8/
DATA N/1.5,1.1,1.0,1.6/

C
C  PARÁMETROS DE LA MEMBRANA ZR6LI
C
DATA A/2.5877D-8,3.7306D-7/
DATA B/14830,11361/

C
C  CINÉTICA CATALÍTICA
C
IF (C(2).LT.1D-15) THEN
DO 47 J=1,4
REAC(J)=0
47  CONTINUE
GOTO 48
END IF
REAC(1)=K0(1)*(1/EXP(1000*E(1)/8.3144/T))*((C(1)*1.D3)**M(1))
$ *((C(2)*1.D3)**N(1))
REAC(2)=K0(2)*(1/EXP(1000*E(2)/8.3144/T))*((C(1)*1.D3)**M(2))
$ *((C(2)*1.D3)**N(2))
REAC(3)=K0(3)*(1/EXP(1000*E(3)/8.3144/T))*((C(3)*1.D3)**M(3))
$ *((C(2)*1.D3)**N(3))
REAC(4)=K0(4)*(1/EXP(1000*E(4)/8.3144/T))*((C(6)*1.D3)**M(4))
$ *((C(2)*1.D3)**N(4))
48  RCAT(1)=- (REAC(1)+2*REAC(2))
RCAT(2)=-2*REAC(1)-0.5*REAC(2)-0.5*REAC(3)-3.*REAC(4)
RCAT(3)=REAC(2)-REAC(3)
RCAT(4)=REAC(1)+2*REAC(4)
RCAT(5)=2*REAC(1)+REAC(2)+REAC(3)+2*REAC(4)
RCAT(6)=REAC(3)-REAC(4)
RCAT(7)=0.

C
C  CINÉTICA DE LA MEMBRANA + LA FASE GAS
C

```

```

IF(C(2).LT.1D-20) THEN
DO 49 J=1,7
  RMEM(J)=0.
49  CONTINUE
  GOTO 60
END IF
RMEM(3)=A(1)*EXP(B(1)*(1/T-0.001))
RMEM(4)=A(2)*EXP(B(2)*(1/T-0.001))
50  RMEM(1)=-(2*RMEM(3)+RMEM(4))
  RMEM(2)=-(0.75*RMEM(3)+1.75*RMEM(4))
  RMEM(5)=(1.5*RMEM(3)+2*RMEM(4))
  RMEM(3)=RMEM(3)/2
  RMEM(6)=RMEM(3)
  RMEM(4)=RMEM(4)/2
  RMEM(7)=RMEM(4)
60  RETURN
END

C
C  CÁLCULO DE PROPIEDADES
C
SUBROUTINE VISC (T,VISCO2)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
VISCO2=(10**(-2.57)*T**(0.761))*1.0D-4
RETURN
END

C
SUBROUTINE PRES (P,SUMA,T,DENSC,VISCO2,Y,POR,WMOL,DZ)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
DIMENSION Y(7),WMOL(7),VVI(7),VVC(7)
COMMON /PRE/ WSOL,VLEC,DENS,DIFR,ESF,DPAR
POR=1-(WSOL/(DENSC*VLEC))
SUM=0.
DO 10 JN=1,7
SUM=SUM+Y(JN)*WMOL(JN)
10  CONTINUE
CALL VISCC (T,VVI)
VVC(1)=VVI(1)*Y(1)
VVC(2)=VISCO2*Y(2)
DO 15 J=3,7

```

```

VVC(J)=VVI(J)*Y(J)
15  CONTINUE
    VVV=0.
    DO 20 J=1,7
    VVV=VVV+VVC(J)
20  CONTINUE
    VVV=VVV/SUMA
    DENS=P*1000*SUM/(SUMA*0.082*T)
    VELO=SUMA*0.082*T/(3.1416*POR*P*DIFR)/1000.
    PEL=150*(((1-POR)**2)/(POR**3))*VVV*VELO/((DPAR*ESF)**2)
    PET=1.75*((1-POR)/(POR**3))*DENS*(VELO**2)/(ESF*DPAR)
    PER=PEL+PET
    P=P-(PER*DZ/101325.)
    RETURN
    END

```

C

```

SUBROUTINE TEMPE (T, Y, REAC, DZ, TOT, INTT, RMEM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I, K-Z)
DIMENSION AA(4), BB(4), CC(4), DD(4), EE(4), FF(4), GG(4)
$ , CAP(7), Y(7), REAC(4), PAR(4), DCDZ(4), ENT(4), ENTA(7),
$ PROD(7), INTE(7), EN(7), ENTG(2), DGDZ(2), PARG(2), RMEM(7)
COMMON /DATOS2/ DENSC, POR, SEC
DATA AA/ 19.251, 5.212D-2, 1.197D-5, -1.131D-8/
DATA BB/ 28.103, -3.68D-6, 1.745D-5, -1.065D-8/
DATA CC/ 5.409, 1.781D-1, -6.937D-5, 8.712D-9/
DATA DD/ 19.795, 7.343D-2, -5.601D-5, 1.715D-8/
DATA EE/ 32.243, 1.923D-3, 1.055D-5, -3.596D-9/
DATA FF/ 3.806, 1.565D-1, -8.348D-5, 1.755D-8/
DATA GG/ 30.869, -1.285D-2, 2.789D-5, -1.271D-8/
DATA EN/ -17.889, 0., -20.236, -94.052, -57.799, 12.496, -26.41/
INTE(1)=(AA(1)*(T-298)+AA(2)*((T**2)-(298**2))/2+AA(3)*((T**3)
$ -(298**3))/3+AA(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
INTE(2)=(BB(1)*(T-298)+BB(2)*((T**2)-(298**2))/2+BB(3)*((T**3)
$ -(298**3))/3+BB(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
INTE(3)=(CC(1)*(T-298)+CC(2)*((T**2)-(298**2))/2+CC(3)*((T**3)
$ -(298**3))/3+CC(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
INTE(4)=(DD(1)*(T-298)+DD(2)*((T**2)-(298**2))/2+DD(3)*((T**3)
$ -(298**3))/3+DD(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
INTE(5)=(EE(1)*(T-298)+EE(2)*((T**2)-(298**2))/2+EE(3)*((T**3)

```

```

$ -(298**3))/3+EE(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
  INTE(6)=(FF(1)*(T-298)+FF(2)*((T**2)-(298**2))/2+FF(3)*((T**3)
$ -(298**3))/3+FF(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
  INTE(7)=(GG(1)*(T-298)+GG(2)*((T**2)-(298**2))/2+GG(3)*((T**3)
$ -(298**3))/3+GG(4)*((T**4)-(298**4))/4)/4180.
  DO 10 J=1,7
    ENTA(J)=EN(J)+INTE(J)
10  CONTINUE
    ENT(1)=2*ENTA(5)+ENTA(4)-ENTA(1)-2*ENTA(2)
    ENT(2)=0.5*ENTA(5)+0.5*ENTA(3)-ENTA(1)-0.25*ENTA(2)
    ENT(3)=ENTA(5)+ENTA(6)-ENTA(3)-0.5*ENTA(2)
    ENT(4)=2*ENTA(5)+2*ENTA(4)-ENTA(6)-3*ENTA(2)
    CALL CAPCAL(CAP,T)
    PRO=0.
    DO 60 J=1,7
      PROD(J)=Y(J)*CAP(J)
      PRO=PRO+PROD(J)
60  CONTINUE
    SS=0.
    DO 70 J=1,4
      DCDZ(J)=REAC(J)*(1-POR)*DENSC*SEC*1.D-3
      PAR(J)=DCDZ(J)*(-ENT(J))
      SS=SS+PAR(J)
70  CONTINUE
    ENTG(1)=ENTA(3)+ENTA(6)+3*ENTA(5)-4*ENTA(1)-1.5*ENTA(2)
    ENTG(2)=ENTA(7)+ENTA(4)+4*ENTA(5)-2*ENTA(1)-3.5*ENTA(2)
    DGDZ(1)=RMEM(6)*POR*SEC*1000.
    DGDZ(2)=RMEM(4)*POR*SEC*1000.
    PARG(1)=DGDZ(1)*(-ENTG(1))
    PARG(2)=DGDZ(2)*(-ENTG(2))
    SS=SS+PARG(1)+PARG(2)
    IZ=SS-(1.506D-2)*(T-TOT)
    INTT=IZ/PRO
    T=T+DZ*INTT
    RETURN
    END
C
  SUBROUTINE CAPCAL(CAP,T)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-E,K-Z)

```

```

DIMENSION AA(4),BB(4),CC(4),DD(4),EE(4),FF(4),GG(4),CAP(7)
DATA AA/ 19.251,5.212D-2,1.197D-5,-1.131D-8/
DATA BB/ 28.103,-3.68D-6,1.745D-5,-1.065D-8/
DATA CC/ 5.409,1.781D-1,-6.937D-5,8.712D-9/
DATA DD/ 19.795,7.343D-2,-5.601D-5,1.715D-8/
DATA EE/ 32.243,1.923D-3,1.055D-5,-3.596D-9/
DATA FF/ 3.806,1.565D-1,-8.348D-5,1.755D-8/
DATA GG/ 30.869,-1.285D-2,2.789D-5,-1.271D-8/
CAP(1)=(AA(1)+AA(2)*T+AA(3)*(T**2)+AA(4)*(T**3))/4180
CAP(2)=(BB(1)+BB(2)*T+BB(3)*(T**2)+BB(4)*(T**3))/4180
CAP(3)=(CC(1)+CC(2)*T+CC(3)*(T**2)+CC(4)*(T**3))/4180
CAP(4)=(DD(1)+DD(2)*T+DD(3)*(T**2)+DD(4)*(T**3))/4180
CAP(5)=(EE(1)+EE(2)*T+EE(3)*(T**2)+EE(4)*(T**3))/4180
CAP(6)=(FF(1)+FF(2)*T+FF(3)*(T**2)+FF(4)*(T**3))/4180
CAP(7)=(GG(1)+GG(2)*T+GG(3)*(T**2)+GG(4)*(T**3))/4180
RETURN
END

```

C

```

SUBROUTINE VISCC (T,VVI)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-I,K-Z)
DIMENSION VVI(7)
VVI(1)=(10**(-7.1688))*(T**0.8838)
VVI(3)=(10**(-7.5088))*(T**0.9855)
VVI(4)=(10**(-7.4104))*(T**1.0239)
VVI(5)=(10**(-7.7377))*(T**1.1015)
VVI(6)=(10**(-6.7135))*(T**0.7232)
VVI(7)=(10**(-6.7312))*(T**0.7896)
RETURN
END

```

A.2. Variables.

C(n)= Concentración de la especie n (mol/l).

CAP(n)= Capacidad calorífica de la especie n (kcal/mol).

CONV= XCH4= Conversión de metano (%).

CONVO2= XO2= Conversión de oxígeno (%).

CT1, CT2= Constantes del modelo de flujo de permeación.

DENSC= Densidad del catalizador (kg/m³).

DENSM= Densidad de la membrana (kg/m³).

DEXT= Diámetro exterior de la membrana (m).
DPAR= Diámetro medio de partícula (m).
ENT(i)= Entalpía para la reacción i (kcal/mol).
ENTA(n)= Entalpía de formación de la especie n (kcal/mol).
ESF= Esfericidad media de las partículas de catalizador.
F(n)= Moles generados o desaparecidos de la especie n en un intervalo (mol(s·m)).
FENT= FET= Flujo total en la alimentación (cm³/min).
FO2= Flujo de oxígeno en la alimentación (cm³/min).
FPER= Flujo de permeación de oxígeno.
FSAL= Flujo total a la salida del reactor (cm³/min).
I1= I2= IR= (100*O₂)/(O₂+CH₄) en la alimentación.
P= PEXT= Presión exterior en el reactor de membrana (atm).
POR= Porosidad del lecho.
QM= Caudal de metano (μmol/s).
RCAT(n)= Velocidad de reacción sobre el catalizador para la especie n (μmol/(g·s)).
REAC(i)= Velocidad para la reacción i (μmol/(g·s)).
RMEN(n)= Velocidad de reacción sobre la membrana para la especie n (μmol/(g·s)).
RMO= Relación CH₄/O₂ en la alimentación.
SEC= Sección del reactor (m²).
SECM= Sección de la membrana (m²).
SELCT= SC2+= Selectividad a hidrocarburos totales (%).
T= Temperatura en cada punto del reactor (°K).
TENT= Temperatura a la entrada del reactor (°K).
TOT= Temperatura en el exterior del reactor (°K).
VLEC= Volumen del lecho (m³).
WSOL= Peso de catalizador (kg).
XLONG= Longitud del reactor (m).
Y(n)= Caudal molar de la especie n (mol/s).