
Ensayo y mejoras del reactor de lecho fluidizado de dos zonas en procesos de deshidrogenación y oxidación catalítica selectiva

María Pilar Gimeno Tolosa

Tesis Doctoral
Universidad de Zaragoza

<http://zaguan.unizar.es>

TDR-UZ [Tesis Doctorales en Red Universidad de Zaragoza]



Biblioteca
Universitaria

Universidad Zaragoza

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**“ENSAYO Y MEJORAS DEL REACTOR DE
LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS EN
PROCESOS DE DESHIDROGENACIÓN Y
OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA”**

Memoria para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Zaragoza presentada por:

Dña. María Pilar Gimeno Tolosa

Junio, 2009.



D. Miguel Alejandro Menéndez Sastre, Catedrático de Universidad y D. Jaime Soler Herrero, Investigador contratado doctor, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Ensayo y mejoras del reactor de lecho fluidizado de dos zonas en procesos de deshidrogenación y oxidación catalítica selectiva”

se ha realizado bajo su dirección por **Dña. María Pilar Gimeno Tolosa**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 15 de Junio del 2009.

Fdo. Prof. Dr. Miguel Menéndez Sastre

Fdo. Prof. Dr. Jaime Soler Herrero

I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS 3

I. 1. ANTECEDENTES 3

I. 1. 1. Introducción a los Reactores de Lecho Fluidizado3

I. 1. 2. Aplicaciones de los Reactores de Lecho Fluidizado7

I. 1. 3. Sistemas en Dos Fases: Redox o con Regeneración10

I. 1. 4. Antecedentes del Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas13

I. 1. 4. 1. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas14

I. 1. 4. 2. Reactor de Lecho Fluidizado con Circulación Interna18

I. 2. Objetivos de la Tesis Doctoral.....21

I. 3. Bibliografía.....23

II. OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO A FENOL 29

II. 1. INTRODUCCIÓN..... 29

II. 1. 1. Principal Producto de Reacción: El Fenol31

II. 1. 2. Catalizador utilizado.....33

II. 1. 3. Mecanismo de Reacción.....35

II. 1. 4. Objetivo37

II. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL 39

II. 2. 1. Tipos de Reactores.....40

II. 2. 1. 1. Reactor de Lecho FLuidizado40

II. 2. 2. Procedimiento Experimental41

II. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR..... 42

II. 3. 1. Síntesis del Catalizador.....	42
II. 3. 2. Caracterización del Catalizador	44
II. 3. 2. 1. Adsorción de N ₂	44
II. 3. 2. 2. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	45
II. 3. 2. 3. Espectroscopia Fotoeléctrica (XPS).....	46
II. 3. 2. 4. Análisis Químicos de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)	47
II. 3. 2. 5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	47
II. 3. 2. 6. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	48
II. 3. 2. 7. Estudio de Oxidación del Catalizador	50
II. 3. 2. 8. Estudio Fluidodinámico.....	52
II. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	54
II. 4. 1. Estudio de la Formación de Coque	55
II. 4. 2. Efecto de la Presión Parcial de Reactivos	56
II. 4. 2. 1. Efecto de la Presión Parcial de Benceno	56
II. 4. 2. 2. Efecto de la Presión Parcial de los Reactivos Gaseosos (H ₂ y O ₂).....	57
II. 4. 3. Efecto de la Temperatura.....	58
II. 4. 4. Estudio del Efecto de la Velocidad Relativa	60
II. 4. 5. Efecto de la Configuración de RLFZ.....	61
II. 4. 6. Seguridad del Sistema.....	64
II. 5. BIBLIOGRAFÍA	66

III. AROMATIZACIÓN DE METANO.....	73
--	-----------

III. 1. INTRODUCCIÓN	73
III. 1. 1. Principal Producto de Reacción: El Benceno.....	74
III. 1. 2. Catalizador utilizado	75
III. 1. 3. Mecanismo de Reacción	76
III. 1. 4. Objetivo.....	78

III. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	79
III. 2. 1. Tipos de Reactores	79
III. 2. 1. 1. Reactor de Lecho Fijo.....	80
III. 2. 1. 2. Reactor de Lecho Fluidizado.....	80
III. 2. 2. Procedimiento Experimental.....	82
III. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	83
III. 3. 1. Síntesis del Catalizador	83
III. 3. 2. Caracterización del Catalizador.....	85
III. 3. 2. 1. Adsorción de N ₂	85
III. 3. 2. 2. Difracción de Rayos X (XRD)	87
III. 3. 2. 3. Análisis Químicos de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).....	88
III. 3. 2. 4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	88
III. 3. 2. 5. Estudio Fluidodinámico	90
III. 3. 2. 6. Estudio de la influencia del contenido en bentonita.....	90
III. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	94
III. 4. 1. Comparación de Reactor de Lecho Fijo y Reactor de Lecho Fluidizado	94
III. 4. 2. Efecto de la Configuración de RLFDZ	97
III. 4. 3. Efecto del Tipo de Oxidante	99
III. 4. 4. Efecto de la Presión Parcial de Oxidante.....	102
III. 4. 4. 1. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas: Cónico.....	103
III. 4. 4. 2. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas: Dos Secciones	104
III. 4. 5. Efecto de la Temperatura	106
III. 4. 5. 1. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas: Cónico.....	106
III. 4. 5. 2. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas: Dos Secciones	108
III. 4. 6. Estudio del Efecto de la Velocidad Relativa.....	110
III. 4. 7. Estudio de Estabilidad.....	111

III. 4. 8.Comparación de los Resultados Obtenidos con otros Sistemas de Reacción.....	112
III. 5. BIBLIOGRAFÍA.....	114

<p>IV. DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO..... 121</p>

IV. 1. INTRODUCCIÓN	121
IV. 1. 1. Principal Producto de Reacción: El Propileno	125
IV. 1. 2. Catalizador utilizado	127
IV. 1. 3. Mecanismo de Reacción.....	128
IV. 1. 4. Objetivo	129
IV. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	131
IV. 2. 1. Tipos de Reactores	132
<i>IV. 2. 1. 1. Reactor de Lecho FLuidizado.....</i>	<i>132</i>
<i>IV. 2. 1. 2. Reactor de Lecho FLuidizado de Dos Zonas con Cambio de Sección.....</i>	<i>132</i>
<i>IV. 2. 1. 3. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas Combinado con una Membrana de Fibra Hueca</i>	<i>133</i>
IV. 2. 2. Procedimiento Experimental.....	136
IV. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y LA MEMBRANA DE FIBRA HUECA	138
IV. 3. 1. Síntesis del Catalizador y de la Membrana de Fibra Hueca.....	138
<i>IV. 3. 1. 1. Catalizador comercial.</i>	<i>138</i>
<i>IV. 3. 1. 2. Membrana de Fibra Hueca</i>	<i>138</i>
<i>IV. 3. 1. 3. Membrana Protectora.....</i>	<i>140</i>
IV. 3. 2. Caracterización del Catalizador y de la Membrana de Fibra Hueca	141

IV. 3. 2. 1. <i>Catalizador comercial</i>	141
IV. 3. 2. 1. 1. Adsorción de N ₂	142
IV. 3. 2. 1. 2. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	142
IV. 3. 2. 1. 3. Difracción de Rayos X (XRD).....	143
IV. 3. 2. 1. 4. Análisis Químicos de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).....	144
IV. 3. 2. 1. 5. Estudio Fluidodinámico.....	144
IV. 3. 2. 2. <i>Membrana de Fibra Hueca</i>	145
IV. 3. 2. 2. 1. Permeación de Hidrógeno	145
IV. 3. 2. 2. 2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	146
IV. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	149
IV. 4. 1. Efecto de la Masa de Catalizador en la Zona de Reacción.....	150
IV. 4. 2. Efecto de la Presión Parcial de Oxidante: Oxígeno.....	151
IV. 4. 2. 1. <i>Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas con Cambio de Sección</i>	151
IV. 4. 2. 2. <i>Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas con Cambio de Sección Combinado con Fibra Hueca</i>	155
IV. 4. 3. Efecto de la Temperatura.....	157
IV. 4. 3. 1. <i>Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas con Cambio de Sección</i>	157
IV. 4. 3. 2. <i>Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas con Cambio de Sección Combinado con Fibra Hueca</i>	159
IV. 4. 4. Comparación de los Diferentes Modelos de Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas	161
IV. 4. 5. Estudio de la Desactivación por Formación de Coque.....	163
IV. 4. 5. 1. <i>Perfil de la Concentración de Coque con la Altura</i>	163
IV. 4. 5. 2. <i>Determinación del Tipo de Coque</i>	164
IV. 4. 6. Comparación de los Resultados Obtenidos con Otros Sistemas de Reacción.....	165
IV. 5. BIBLIOGRAFÍA.....	168

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES..... 175

V. 1. RESUMEN..... 175

V. 2. CONCLUSIONES 178

V. 2. 1. Oxidación Selectiva de Benceno a Fenol178

V. 2. 1. 1. *Catalizador de Pt-VOx/SiO₂*.....178

V. 2. 1. 2. *Reacción de Oxidación selectiva de Benceno a Fenol*178

V. 2. 2. Aromatización de Metano179

V. 2. 2. 1. *Catalizador de Mo/Bentonita/HZSM-5*179

V. 2. 2. 2. *Reacción de Aromatización de Metano*.....180

V. 2. 3. Deshidrogenación Catalítica de Propano.....182

V. 2. 3. 1. *Catalizador de Pt-Sn-K/Al₂O₃*182

V. 2. 3. 2. *Membrana de Fibra Hueca*182

V. 2. 3. 3. *Reacción de Deshidrogenación catalítica de Propano*.....182

VI. ANEXOS..... 185

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 189

A. 1. Adsorción de N₂190

A. 2. Análisis de Reducción a Temperatura

Programada (TPR).....194

A. 3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)194

A. 4. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)196

A. 5. Difracción de Rayos X (XRD)197

A. 6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)198

A. 7. Análisis Químicos de Espectroscopia de Emisión Atómica en

Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)199

A. 8. Análisis Termogravimétrico (TGA).....201

A. 9. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	203
B. ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL	209
B. 1. Medidores-Controladores de Flujo Másico.....	209
B. 2. Bomba de Líquidos HPLC.....	210
B. 3. Bomba de Vacío	210
B. 4. Medidor de Vacío	211
B. 5. Horno y Control de Temperatura	212
B. 6. Cromatógrafo de Gases (GC).....	213
C. REACTIVOS	219
C.1. Reactivos gaseosos	219
C.2. Reactivos Líquidos	222
C.3. Reactivos Sólidos	223
D. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO. VELOCIDAD DE MÍNIMA FLUIDIZACIÓN	227

I

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

I. 1. ANTECEDENTES	3
I. 1. 1. Introducción a los Reactores de Lecho Fluidizado.....	3
I. 1. 2. Aplicaciones de los Reactores de Lecho Fluidizado.....	7
I. 1. 3. Sistemas en Dos Fases: Redox o con Regeneración.....	10
I. 1. 4. Antecedentes del Reactor de Lecho Fluidizado de DosZonas.....	13
I. 2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	21
I. 3. BIBLIOGRAFÍA	23



ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

I. 1. ANTECEDENTES

El reactor químico es uno de los equipos fundamentales de la mayoría de los procesos en la industria química. Su modo de operación y la eficacia con que cumple su papel condiciona el funcionamiento y la efectividad de la planta. Dentro de los equipos empleados, existen los denominados reactores de lecho fluidizado. A lo largo de este capítulo se pretende describir los resultados obtenidos en trabajos anteriores sobre el desarrollo y aplicación de este tipo de reactores, y en particular de los reactores de lecho fluidizado de dos zonas, lo que constituirá la base a partir de la cual se van a definir los objetivos de esta memoria.

I. 1. 1. INTRODUCCIÓN A LOS REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

La fluidización es la operación por la que un lecho de partículas sólidas de pequeño tamaño (< 1 cm), mediante el contacto con un gas o un líquido que fluye verticalmente hacia arriba, alcanza un estado semejante a un fluido. Este comportamiento se manifiesta de diferentes formas:

- la superficie del lecho se mantiene horizontal aunque se incline el recipiente.
- si se hace un orificio en la pared del recipiente, el sólido fluye por él.
- si se unen dos lechos fluidizados, el sólido alcanza el mismo nivel en ambos.

El término “fluidización” refleja por tanto, la consecución, por parte de las partículas sólidas, de algunas de las propiedades correspondientes a un fluido, hasta tal punto, que en ocasiones se utiliza el término “licuefacción” para denotar este fenómeno.

Es deseable (y en algunos casos necesario) que las partículas sólidas y el gas posean determinadas características, algunas de las cuales se muestran en Tabla I. 1 (Grace y cols., 2006), para que tenga lugar una buena fluidización. En algunos casos es posible aumentar el intervalo de propiedades de las partículas en el que tiene lugar la fluidización, por ejemplo, es posible fluidizar partículas finas (polvo) mediante una suave vibración o agitación (Deiva y cols., 2002), mientras que de otro modo las fuerzas de cohesión generarían grandes dificultades para que fueran fluidizadas.

Los reactores de lecho fluidizado ofrecen numerosas ventajas tales como baja pérdida de carga (comparado con los lechos fijos), temperatura homogénea a lo largo del lecho, excelente capacidad de transferencia de calor, alta eficiencia en el contacto fluido-sólido, la posibilidad de emplear un amplio rango de partículas y una gran cantidad de materiales y, la facilidad para aportar y retirar sólido con relativa facilidad (Davidson y cols., 1985; Geldart, 1986; Kunii y Levenspiel, 1991; Kwauk, 1992). A todo ello se unen los beneficios añadidos de la alta velocidad de circulación en el lecho, distribución de tiempos uniforme para ambas fases (gas y sólido), la posibilidad de realizar dos reacciones

diferentes, por ejemplo en un “riser”, mediante el movimiento del sólido entre dos lechos (Grace y cols., 1997).

Los reactores de lecho fluidizado se clasifican, en cuanto al contacto fluido-sólido, en los siguientes tipos: gas-sólido, líquido-sólido y gas-líquido-sólido. En términos de modelo de reactor y modo de operación se puede hablar de dos tipos de reactores:

- los reactores de lecho fluidizado convencionales (RLF), que fueron los primeros en ser utilizados industrialmente. En ellos las partículas fluidizan y se encuentran permanentemente en el reactor
- los reactores de lecho fluidizado circulante (RLFC), donde las partículas fluidizadas se extraen del reactor para posteriormente, o bien estas mismas u otras frescas, volver a ser recirculadas al interior del mismo.

En los RLF se pueden distinguir cinco regímenes de flujo del gas- sólido (Figura I. 1): a) Lecho fluidizado a la velocidad de mínima fluidización; b) Lecho fluidizado burbujeante; c) Lecho fluidizado turbulento; d) Lecho fluidizado con fluidización rápida; e) Lecho fluidizado con transporte neumático (Kunii y Levenspiel, 1991).

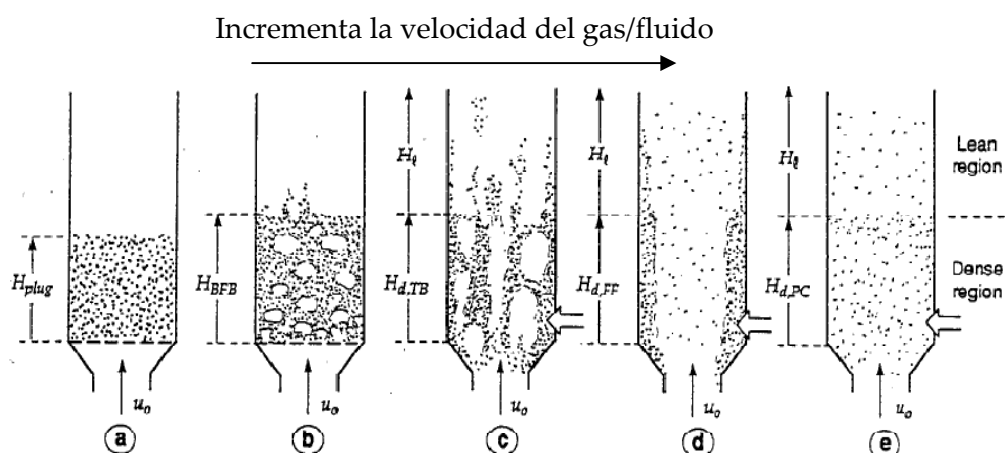


Figura I. 1. Regímenes de flujo gas-sólido en los reactores de lecho fluidizado (Kunii y Levenspiel, 1991).

Tabla I. 1. Propiedades deseables de las partículas para ser empleadas en reactores de lecho fluidizado (Grace y cols., 2006).

Propiedades	Rango deseado	Comentario
<i>Diámetro de partícula</i>	50 μm - 1,6 mm	Las partículas finas pueden dar lugar a cohesión, disminuyendo las propiedades de fluidización
<i>Distribución de tamaños</i>	Ni muy amplio, ni estrecho	Demasiado estrecho no proporciona buenas propiedades de fluidización; demasiado amplio, puede producir segregación de partículas
<i>Forma</i>	Redondeada y con una relación longitud- espesor no mayor de ~ 3	Evitar formas de disco, o agujas, las cuales inhiben la fluidización
<i>Rugosidad</i>	Suave	Una cierta rugosidad es tolerable
<i>Resistencia a la atrición</i>	Normalmente tan fuerte como sea posible	Las partículas deben poseer cierta resistencia a la atrición puesto que pasan muchas horas en el lecho
<i>Dureza</i>	Evitar la elasticidad, pero también la excesiva dureza	Las partículas compresibles dan lugar a fuerzas entre partículas; las partículas muy duras pueden causar cierto desgaste de los componentes del equipo

En los RLFC, la velocidad de fluidización del gas debe ser lo suficientemente elevada como para extraer las partículas del reactor, al mismo tiempo que se mantienen un cierto número de partículas en el interior del reactor para conservar la fluidización. Por ello, es necesario que las partículas recirculadas o frescas sean alimentadas por la parte inferior del reactor. En este modelo de reactor (RLFC) también existen diferentes regímenes de flujo: fluidización rápida, transporte neumático y régimen de transporte de partículas densas para partículas en suspensión de alta densidad (Grace y cols., 1999).

I. 1. 2. APLICACIONES DE LOS REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

A modo de antecedente, el uso de procesos gas-sólido se remonta a tiempos antiguos, cuando los campesinos aventaban el grano para separarlo de la paja. Al lanzar las partículas de grano hacia arriba se creaba un flujo de aire ascendente, mientras que cuando éstas caían creaban un flujo de gas que descendía, provocando la segregación del material. De este modo, se separaban las partículas ligeras (paja) de las semillas, más pesadas (grano). El primer registro de la aplicación de tecnología de fluidización se encuentra quizás en un antiguo libro chino "Applying the principles learned from the nature" impreso en 1637. En este libro, según Song (1959), describe un proceso para separar las arenas del grano a través de un proceso de vibración-aventamiento.

La primera aplicación moderna de un reactor de lecho fluidizado fue en Alemania, y se empleó en la gasificación del carbón para producir combustible a partir de carbón (Winkler, 1922). Durante los últimos 80 años, el concepto de RLF convencional (baja velocidad) se ha expandido significativamente y se han desarrollado nuevos modelos de reactor de lecho fluidizado como los que se muestran en Tabla I. 2.

Tabla I. 2. Modelos de reactores de lecho fluidizado (Grace y cols., 2006).

Modelo de reactor	Medio de fluidización	Tamaño típico de partícula	Velocidad de fluidización
<i>Burbujeante</i>	Gas	Medio- grande	Baja
<i>Flujo turbulento</i>	Gas	Pequeño- medio	Media
<i>Riser circulante</i>	Gas	Pequeño	Alta
<i>Lecho líquido-sólido</i>	Líquido	Medio- grande	Baja
<i>Lecho gas-líquido-sólido</i>	Gas y Líquido	Medio- grande	Baja
<i>Lecho líq-sólido circulante</i>	Líquido	Pequeño- medio	Alta
<i>Lecho gas-líq- sol circulante</i>	Gas y Líquido	Pequeño- medio	Alta
<i>Lecho de flujo inverso</i>	Líquido	Pequeño- medio	Baja

El uso de reactores de lecho fluidizado ha abierto amplias posibilidades en la mejora de varias tecnologías industriales, y se ha extendido rápidamente a diversas aplicaciones, que en el caso de sistemas gas-sólido se pueden dividir en cuatro grupos:

- Reacciones catalíticas, donde los reactivos se encuentran en fase gas, pero la reacción tiene lugar en la superficie del sólido. Algunos ejemplos de reacciones de este tipo son el craqueo catalítico, más conocido por sus siglas en inglés FCC (Fluid Catalytic Cracking), que emplea un RLFC y que se utilizó por primera vez en 1942 (Porter y cols., 1992); y en general muchas otras reacciones de síntesis catalíticas. En la Figura I. 2a se representa un modelo de reactor usado en reacciones de craqueo catalítico (FCC).

- Reacciones en fase gas, donde el sólido se comporta como portador de calor. En este caso, ambos reactantes se encuentran en fase gas, pero es necesaria la existencia de un sólido capaz de proporcionar el calor de reacción o bien extraerlo. Es muy útil tanto en reacciones exotérmicas como endotérmicas, donde las partículas aportan una alta capacidad calorífica. Suelen llevarse a cabo en RLFC. La Figura I. 2b muestra un esquema del reactor típico empleado en estos casos.
- Reacciones gas-sólido, donde ambos son reactantes y los productos de reacción pueden encontrarse o bien en fase gas o bien en ambas, gas y sólido. Ejemplo de este tipo son las reacciones de combustión y gasificación. En la Figura I. 2c se presenta un modelo de reactor utilizado en este tipo de reacciones.
- Procesos físicos, donde no tienen lugar reacciones químicas. Un ejemplo típico es el empleo de reactores de lecho fluidizado en procesos de secado de partículas de la industria alimentaria o farmacéutica (Figura I. 2d).

En las reacciones catalíticas se puede favorecer la formación de ciertos compuestos en función del tipo de contacto gas- sólido empleado. De esta manera, la optimización de un proceso debe implicar no sólo un estudio de sus variables de operación, sino también del diseño de reactores (y en definitiva, modos de contacto gas- sólido) que favorezcan la selectividad al producto deseado.

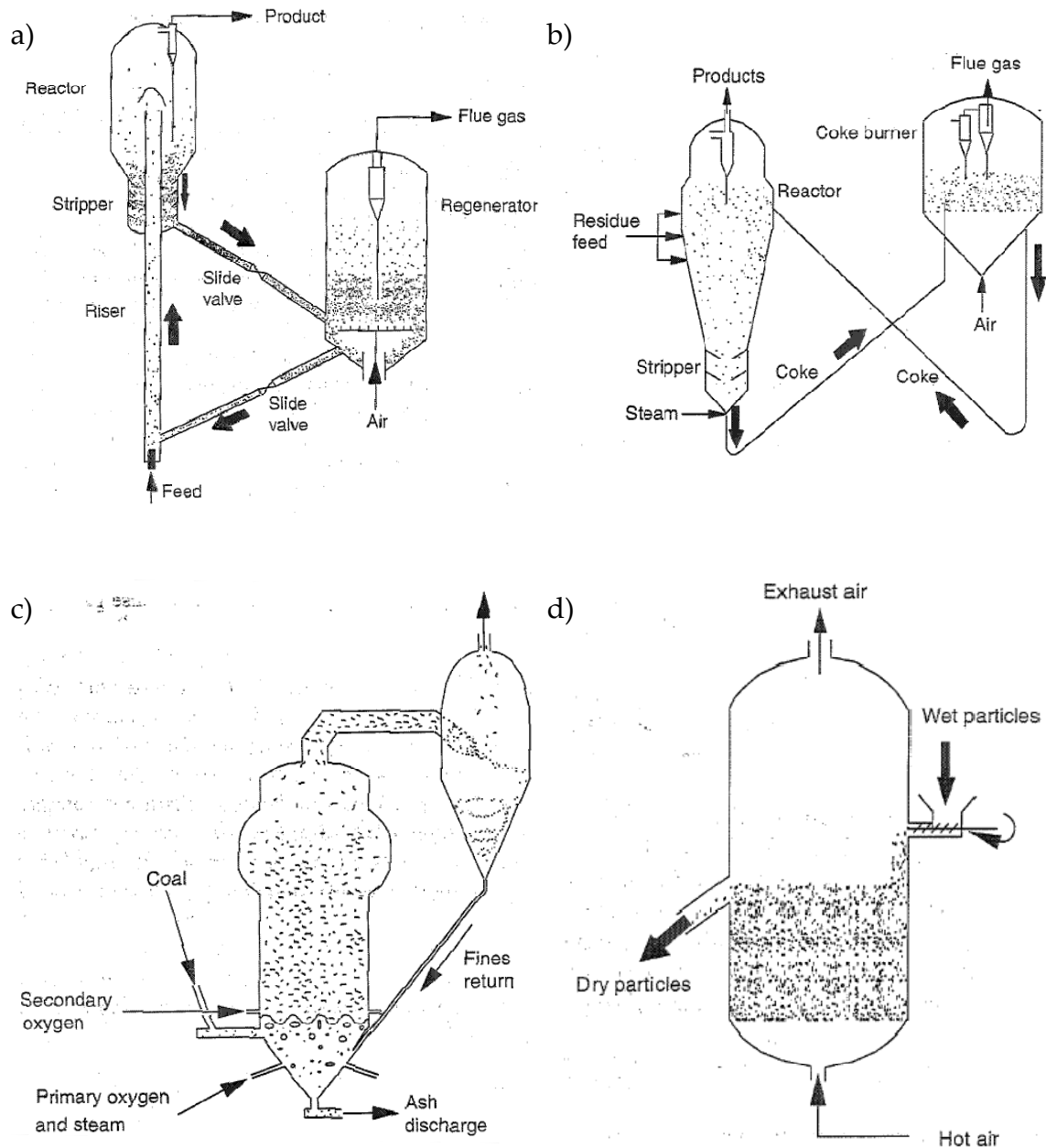


Figura I. 2. Diversos esquemas de reactores: a) Riser FCC; b) Reactor típico para "coking"; c) Gasificador "Winkler"; d) Reactor de lecho fluidizado para procesos de secado (Grace y cols, 2006).

I. 1. 3. SISTEMAS EN DOS FASES: REDOX O CON REGENERACIÓN

El procedimiento habitual para llevar a cabo una reacción catalítica en fase gas, como por ejemplo una oxidación, implica poner en contacto una mezcla reactivo-oxígeno, a veces junto a otros compuestos tales como

diluyentes inertes, la cual se alimenta a un reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado. No obstante, existen otros modos de contacto que podrían resultar más ventajosos tanto en conversión como en selectividad. Entre estos modos de contacto, se encuentran aquellos en los que el catalizador también actúa como vehículo de transporte y almacenamiento de oxígeno, de modo que en una primera etapa el sólido reacciona con el reactivo gaseoso, siendo reducido en este paso, y se oxida (regenera) cuando se pone de nuevo en contacto con el oxígeno en un paso posterior. En un sistema convencional, ambos pasos se pueden ser llevar a cabo secuencialmente en un mismo recipiente, o simultáneamente, si se emplean dos reactores y se transporta el catalizador continuamente entre ellos. Un ejemplo de ello y, que ha sido llevado a escala industrial, es el proceso para la oxidación de butano a anhídrido maleico (Contractor y cols., 1987; Contractor y cols., 1999) en un reactor de lecho fluidizado circulante (RLFC, comentado anteriormente), más conocido por sus siglas en inglés CFBR (Circulating Fluidized Bed Reactor) desarrollado por DuPont, que opera en ciclos reducción-oxidación. Un esquema similar fue el utilizado por la compañía Amoco en una planta piloto de acoplamiento oxidativo de metano, en la que el catalizador circulaba entre dos lechos fluidizados, llevando a cabo la oxidación del metano en uno de ellos y regenerando (reoxidando) el catalizador en el otro (Jones y cols., 1987). La operación en ciclos de alimentación alterna de reactantes ha sido también utilizada con otros tipos de reactores por otros autores en deshidrogenación oxidativa de propano (Creaser y cols., 1999) y butano (Vrieland y cols., 1996).

En el caso de las reacciones de oxidación catalítica que transcurren por un mecanismo redox, la separación de la oxidación y de la reducción tiene varias ventajas:

- Mejora de la seguridad del proceso. Los hidrocarburos no se mezclan con el oxígeno en fase gaseosa, evitando así el riesgo de explosión.

Esto permite la alimentación de los reactivos en concentraciones más altas, lo que lleva a mejoras en la recuperación de productos. Por ejemplo, en la oxidación de butano en un CFBR permite emplear concentraciones mayores que en un lecho fijo, donde el butano no puede superar el 2% de la alimentación, puesto que se traduciría en la formación de mezclas explosivas.

- Con frecuencia este sistema genera una mejora de la selectividad, ya que se evitan reacciones paralelas con el oxígeno, como la formación de agua, combustión del hidrocarburo alimentado, etc...
- Permite un mejor control del grado de oxidación del catalizador, que a menudo desempeña un papel fundamental en la selectividad de oxidaciones parciales (Téllez y cols., 1999).

Las ventajas antes mencionadas no están exentas de serios inconvenientes, como el hecho de que si se utilizan reactores de lecho fijo se opera en estado no estacionario, que generalmente no se considera apta para procesos a gran escala y, por tanto, se evita su utilización. Además, sería necesario el uso de varios reactores de lecho fijo, de tal manera que uno o varios de ellos están en funcionamiento, mientras que otros se encuentran en regeneración, o están siendo purgados con un gas inerte. Por otra parte, si se utilizan RLFC para operar en estado estacionario, la circulación de grandes cantidades de catalizador presenta problemas relacionados con diversos aspectos del flujo de sólidos. Hoy en día todavía es un proceso complejo, a pesar de la considerable experiencia acumulada en el control del flujo de catalizadores sólidos con las unidades de FCC.

Un grupo de sistemas similares, en cierto modo, a aquellos en que se separa la etapa de oxidación del catalizador de la de reacción, lo constituyen aquellos procesos en los que se pueden distinguir las etapas de formación de

coque durante la reacción y de regeneración mediante la eliminación de estos depósitos carbonosos a través de una oxidación. Para estos sistemas la separación en el tiempo de la reacción (reducción y /o desactivación) y la regeneración del catalizador está relativamente bien establecida. Así en el proceso "Houdry", de deshidrogenación de hidrocarburos, se utiliza un reactor de lecho fijo en el que el catalizador desactivado por coque se regenera por combustión de dichos depósitos carbonosos en un segundo paso. Para ello se dispone de varios reactores en paralelo de forma que, mientras unos se encuentran en la etapa de reacción, otros se utilizan para llevar la etapa de regeneración o purga. Un sistema continuo de dos reactores de lecho fluidizado para separar en el espacio las etapas de reacción/desactivación y regeneración constituye la base de los reactores de lecho fluidizado circulante y de las unidades de FCC (Fluid Bed Catalytic Cracking), utilizadas en el proceso "Snamprogetti" para la deshidrogenación de olefinas ligeras (Miraca y cols., 1999).

I. 1. 4. ANTECEDENTES DEL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

Durante algo más de una década, el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza ha estado investigando alternativas a los procesos ya existentes, el RLFC y el reactor de lecho fijo que opera en estado no estacionario, tanto para sistemas de oxidación catalítica con separación de las etapas de oxidación-reducción como para sistemas en los que se produce desactivación del catalizador por formación de coque. La idea inicial fue utilizar un reactor de lecho fluidizado para procesos en los que el catalizador pasase por diferentes zonas (principalmente de oxidación y reducción), logrando la separación de zonas en el mismo lecho mediante una alimentación localizada de los reactivos en diferentes puntos. Con ello se pretendía mantener las ventajas de los sistemas descritos

anteriormente, pero empleando un único reactor que pudiese funcionar en continuo.

Se puede considerar que el antecedente de este tipo de reactor sería la descripción que realizan Knox y cols. (1976) en una patente de Monsanto sobre catalizadores para la dimerización oxidativa de tolueno, en la que emplean un reactor de lecho fluidizado en el que el oxígeno se introduce por la zona inferior y el hidrocarburo en un punto intermedio del lecho. Sin embargo en dicha patente no se indica que exista algún tipo de transporte de oxígeno en la red cristalina del catalizador. Posteriormente Hupp y Swift, (1979) describieron un reactor de lecho fluidizado con una zona oxidante y una reductora, con circulación de sólido entre ambas zonas y alimentación de oxígeno e hidrocarburo en diferentes puntos del lecho, aunque no llegaron a utilizar dicho sistema en sus experimentos.

En las investigaciones realizadas por el grupo CREG de la Universidad de Zaragoza se han desarrollado dos tipos de reactores de lecho fluidizado en los que la alimentación del hidrocarburo y el oxígeno se realizaba en dos zonas diferentes. Estos nuevos modelos se denominaron reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) y el reactor de lecho fluidizado con circulación interna (RLFCI).

En un primer momento, se usó el RLFDZ en procesos en los que el catalizador utilizaba el oxígeno de su red cristalina para llevar a cabo una oxidación catalítica. La innovación que se planteaba era realizar la separación de las etapas oxidante y reductora, pero usando un solo lecho fluidizado, lo que supone una simplificación respecto al RLFC y operando en estado estacionario.

I. 1. 4. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

En la Figura I. 3 se muestra el esquema de un RLFDZ. Consiste en un lecho fluidizado donde la mezcla de oxígeno, habitualmente diluido con gases

inertes, se alimenta por la parte inferior del reactor, y el hidrocarburo (o el componente que debe ser oxidado) se introduce en un punto intermedio del lecho. En la zona inferior del reactor gran parte del oxígeno alimentado se consume al reaccionar con el catalizador reducido, mientras en la zona superior tiene lugar la reacción química deseada. La buena mezcla de sólido, característica de los lechos fluidizados, ocasiona la circulación de sólido entre ambas zonas, alcanzándose finalmente el estado estacionario debido a que se iguala el consumo de oxígeno, empleado en la oxidación del catalizador (zona inferior) con el uso del oxígeno de red en la zona superior (reacción).

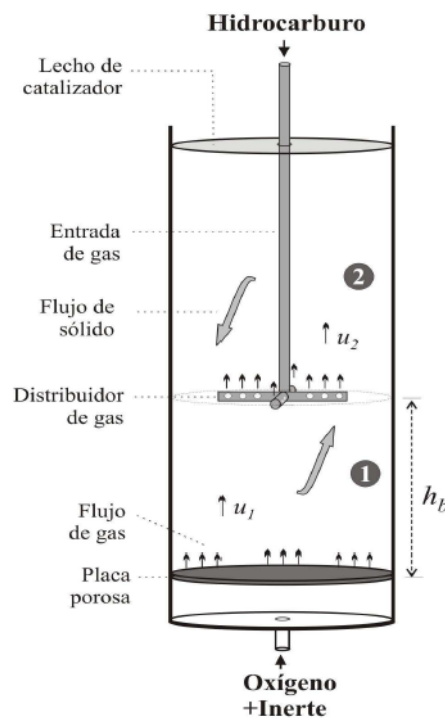


Figura I. 3. Esquema del reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

El RLFZ fue estudiado por primera vez para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (Ramos y cols., 1996), comprobándose que era posible agotar la mayor parte del oxígeno por debajo del punto de introducción del hidrocarburo. Más tarde, se demostró que la selectividad a olefinas, principalmente a butadieno, puede ser incrementada respecto al lecho fluidizado convencional en deshidrogenación oxidativa de butano sobre

catalizadores VMgO cuando se usa un RLFDZ, obteniendo resultados comparables con los mejores resultados publicado en bibliografía (Soler y cols., 1998, 1999 y 2001). La aplicabilidad de dicho reactor a reacciones en las que la formación de coque provoca la desactivación del catalizador quedó demostrada en el trabajo sobre deshidrogenación de butano en un RLFDZ presentado por Callejas y cols. (2000). Posteriormente, Rubio y cols. (2002) estudiaron la oxidación selectiva en un RLFDZ de n-butano a anhídrido maleico sobre VPO, obteniendo rendimientos a anhídrido maleico superiores a los logrados por otros autores en reactor de lecho fijo, asimismo, se alcanzaron conversiones de butano mayores a las obtenidas en reactores de membrana. Gascón y cols. (2005a) investigaron la reacción de deshidrogenación de propano en RLFDZ sobre un catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ obteniendo rendimientos a propileno comparables a los rendimientos máximos obtenidos en sistemas de reacción convencionales. Investigadores del grupo (Herguido y cols., 2005) han publicado una revisión de la investigación sobre reactores catalíticos de lecho fluidizado en la que coexisten simultáneamente una zona oxidante y una zona reductora.

En una primera fase se usaron reactores de tamaño relativamente pequeño (3 cm de diámetro) y contruidos en cuarzo, para llevar a cabo la investigación sobre la idoneidad de su uso en diferentes procesos. Posteriormente, y con el objetivo de comprobar la viabilidad del sistema a escalas mayores en las que no fueran preponderantes los efectos de interacción burbuja-pared, se diseñaron y construyeron, en acero inoxidable, reactores de mayor tamaño (6 y 10 cm de diámetro interno, Figura I. 4) respondiendo al mismo esquema mostrado en la Figura I. 3. Rubio y cols. (2004a) comprobaron que los resultados obtenidos en un reactor de hasta 10 cm de diámetro interno son similares a los observados a escalas inferiores. Gascón y cols. (2005b) ampliaron dicho trabajo mediante el estudio de la oxidación parcial de n-butano

sobre un catalizador VPO, al igual que en el caso anterior, observaron que el cambio de escala no supone una pérdida de selectividad a anhídrido maleico.

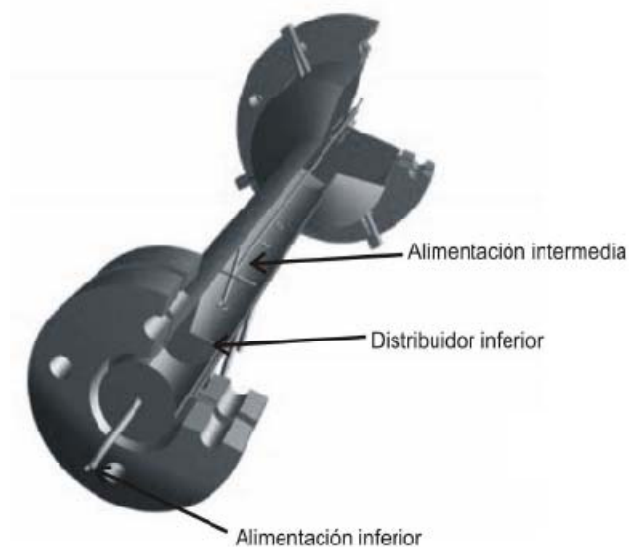


Figura I. 4. Detalle del reactor de lecho fluidizado de dos zonas en acero inoxidable (RLFDZ).

Dos circunstancias resultan críticas en lo que concierne al uso de reactores de lecho fluidizado de dos zonas. En primer lugar, el oxígeno (o hidrógeno) alimentado debe consumirse en la parte inferior del reactor (salvo en algunos casos en que convenga mantener una pequeña concentración en la parte superior). En segundo lugar, debe evitarse la aparición de retromezcla de gases, especialmente en el caso del hidrocarburo. Debido a que el sólido incorporado en la estela de las burbujas es transportado por éstas hacia la parte superior del reactor, el mismo flujo de sólido es transportado en la emulsión en sentido contrario. Si la velocidad del sólido, moviéndose hacia la parte inferior, es mayor que la velocidad relativa gas-sólido en la emulsión (velocidad correspondiente, aproximadamente, a la velocidad de mínima fluidización), entonces el gas en la emulsión se moverá también hacia la parte inferior, produciéndose la indeseada retromezcla (Gascón, 2006).

I. 1. 4. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO CON CIRCULACIÓN INTERNA

Los sistemas de lechos fluidizados interconectados con circulación de sólidos se utilizan en un gran número de aplicaciones en la industria química, petroquímica y energética. Además de en los procesos catalíticos mencionados, se utilizan sistemas con circulación de sólidos en procesos de combustión/gasificación de carbón y otros combustibles, así como en otras operaciones básicas (Kunii y Levenspiel, 1991). En Japón se desarrolló un sistema más compacto de interconexión (Kuramoto y cols., 1985) basado en la unión de dos lechos fluidizados a través de dos lechos móviles. Cada uno de estos últimos, recibe sólidos por rebose de uno de los lechos fluidizados y alimentan dichos sólidos al otro lecho por la mayor densidad aparente del lecho móvil, en condiciones cercanas a las de mínima fluidización. De este modo, se consigue una buena separación de las atmósferas de gas entre los lechos fluidizados y un control adecuado de la circulación de sólidos, aunque ésta tiene ciertas limitaciones respecto a los sistemas que incluyen un transporte neumático (Korbee y cols., 1996). El RLFCI desarrollado por nuestro grupo de investigación es similar a estos últimos diseños (Rubio y cols., 2003, 2004), pero avanzando en el grado de compacidad de la instalación. En la Figura I. 5 se muestra un esquema del RLFCI utilizado en la reacción de deshidrogenación oxidativa de butano (Rubio y cols., 2004b). El reactor se encuentra dividido en dos zonas mediante una lámina vertical, y la transferencia de sólidos entre ambas zonas (reacción y regeneración) se produce a través de unas conexiones en la zona superior e inferior. El trasiego de catalizador entre la zona superior e inferior se encuentra favorecido por la diferente velocidad del gas en cada zona a ambos lados de la placa, que produce un gradiente de presión.

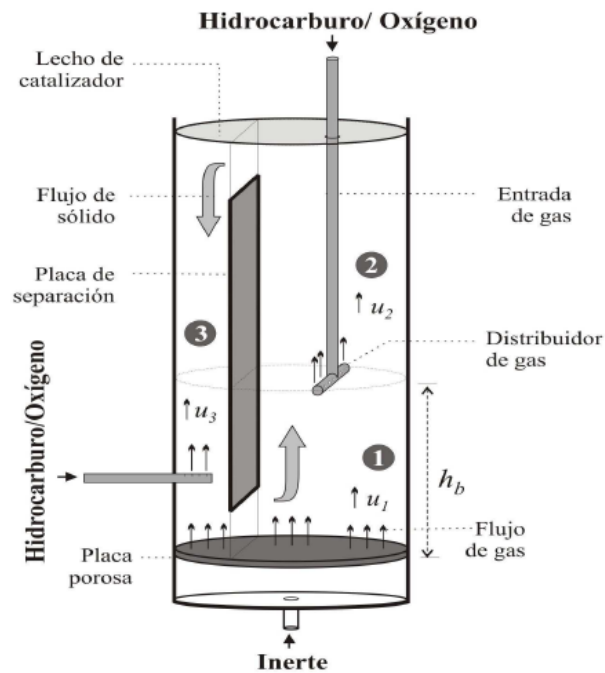


Figura I. 5. Esquema de un reactor de lecho fluidizado con circulación interna (RLFCI).

En la Figura I. 6 se muestra el esquema de uno de estos reactores construidos, similar al descrito en la Figura I. 5. pero introduciendo algunas mejoras técnicas como un “freeboard” más amplio para evitar arrastre de sólidos, sondas laterales para toma de muestras sólidas y de gases. Gascón y cols. (2004) demostraron su aplicabilidad en reacciones como la deshidrogenación de propano, en las que el catalizador sufre desactivación formación de depósitos carbonosos, llegando a alcanzar rendimientos a propileno, en estado estacionario, comparables con los mejores resultados presentados en literatura.

Finalmente, hay que indicar que, aunque los RLFDZ y RLFCI suponen sistemas complejos en los que interaccionan las cinéticas de la reacción principal, de la desactivación y de la regeneración por una parte y la fluidodinámica del gas y del sólido por otra, se han logrado resultados muy satisfactorios. Soler y cols. (2001) presentaron un primer modelo del RLFDZ

aplicado a la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-butano. Gascón y cols. (2006) ampliaron dicho modelo, incluyendo el diámetro de burbuja variable y la circulación del sólido en el RLFCI, obteniendo resultados satisfactorios en la simulación de la deshidrogenación catalítica de propano y la oxidación de n-butano.

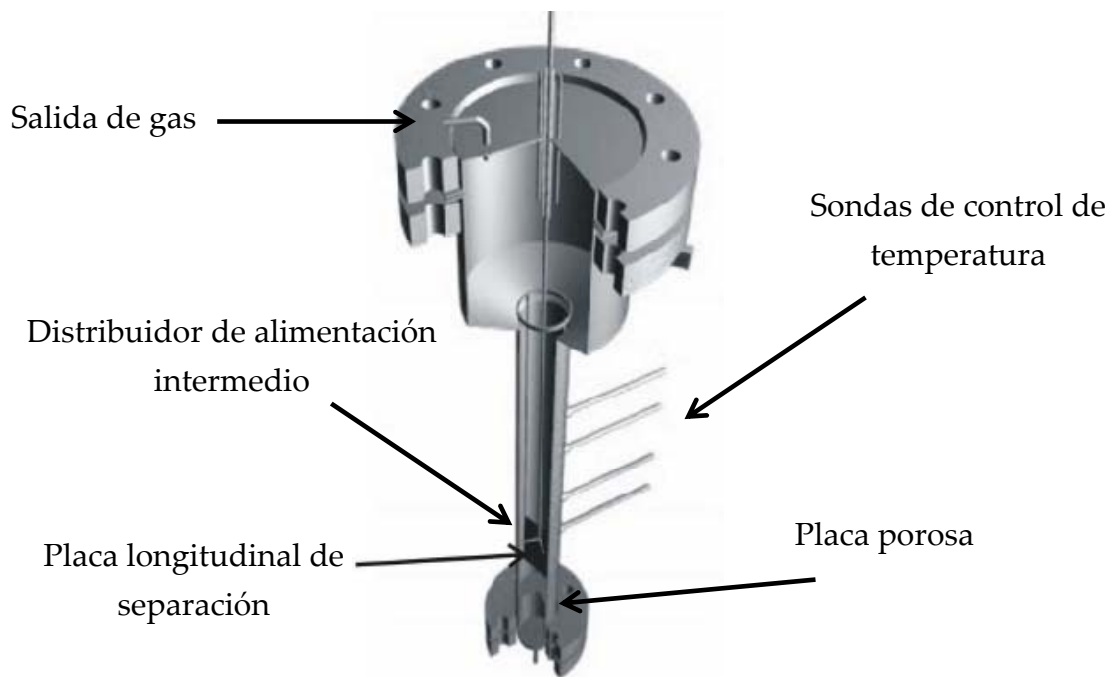


Figura I. 6. Detalle del reactor de lecho fluidizado con circulación interna (RLFCI).

I. 2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo principal de esta tesis doctoral es estudiar la aplicabilidad de los reactores de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), en particular en las reacciones de oxidación de benceno a fenol, aromatización de metano y deshidrogenación de propano, en este último caso con objeto de ensayar un nuevo tipo de RLFDZ que se combina con membranas selectivas a hidrógeno. Así mismo, como objetivos parciales, se resumen a continuación las tareas llevadas a cabo:

- Puesta a punto de los diferentes sistemas experimentales.
- Síntesis de los catalizadores empleados para llevar a cabo la oxidación de benceno a fenol y la aromatización de metano: Pt-VO_x/SiO₂ y Mo/Bentonita/HZSM-5.
- Estudio fluidodinámico y caracterización de los catalizadores empleados en las reacciones objeto de estudio.
- Optimización, en lecho fijo, del porcentaje de arcilla en el catalizador de Mo/Bentonita/HZSM-5.
- Estudio de reacción de la oxidación de benceno a fenol, aromatización de metano y deshidrogenación de propano: influencia de las principales variables de operación en reactor de lecho fluidizado de dos zonas.
- Comparación con el lecho fluidizado convencional y análisis de los resultados.
- Ensayo de nuevos diseños de reactores de lecho fluidizado de dos zonas, con sección variable.

- Ensayo del reactor multifuncional resultante de la combinación de una membrana de fibra hueca con un reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

I. 3. BIBLIOGRAFÍA

Callejas C., Soler J., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., Catalytic dehydrogenation of n-butane in a fluidized bed reactor with separate coking and regeneration zones // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, - 2000. - Vol. 130. - págs. 2717- 2722.

Contractor R. M., Bergna H. E., Horowitz H. S., Blackstone C. M., Malone B., Torardi C. C., Griffiths B., Chowdhry U., Sleight A. W., Butane oxidation to maleic anhydride over vanadium phosphate catalysts // *Catal. Today*, - 1987. - Vol. 1. - págs. 49- 58.

Contractor R. M., Dupont's CFB technology for maleic anhydride // *Chem. Eng. Sci.*, - 1999. - Vol. 54. - págs. 5627- 5632.

Contractor R. M., Dupont's CFB technology for maleic anhydride // *Chem. Eng. Sci.*, - 1999. - Vol. 54. - págs. 5627-5632.

Creaser D. C., Andersson B., Hudgins R. R., Silverston P. L., Cyclic operation of the oxidative dehydrogenation of propane // *Chem. Eng. Sci.*, - 1999. - Vol. 54. - págs. 4437- 4448.

Davidson J. F., Clift R., Harrison D., Fluidization. - London, Toronto : Academic Press, 2^a ed., 1985.

Deiva V., Grmela R., Chaouki J., Improvement of fluidizability of fine powders // *Proceedings of the world congress on particle technology.* - Sydney, Australia : [s.n.], 2002. - pág. 671.

Gascón J., Nuevos reactores de lecho fluidizado de dos zonas para valorización de hidrocarburos. - [s.l.] : Univesidad de Zaragoza, 2006.

Gascón J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M., A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation // *Chem. Eng. J.*, - 2005a. - Vol. 106. - págs. 91- 96.

Gascón J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M., Fluidized bed reactors with two-zones for maleic anhydride production: Different configurations and effect of scale // *Ind. Eng. Chem. Res.*, - 2005b. - Vol. 44. - págs. 8945- 8951 .

Gascón J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M., Modeling of fluidized bed reactors with two reaction zones // *AIChE J.*, - 2006. - Vol. 52. - págs. 3911- 3923.

Geldart D., Gas Fluidization Technology. - Chichester : Wiley & Sons, 1986.

Grace J. R., Avidan A. A., Knowlton T. M., Circulating Fluidized Beds. - New York : Blackie Academic & Professional,, 1997.

Grace J. R., Issangya A. S., Bai D., Bi H. T., Zhu J. Z., Situating the high-density circulating fluidized bed // *AIChE J.*, - 1999. - Vol. 45. - págs. 2108- 2116.

Grace J. R., Leckner B., Zhu J., Cheng Y., Fluidized Beds. Multiphase Flow Handbook. - 2006. - Vol. 5 : págs. 1- 93.

Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously // *Catal. Today*,. - 2005. - Vol. 100. - págs. 181- 189.

Hupp S. S., Swift H. E., Oxidative Coupling of Toluene to Stilbene // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,. - 1979. - Vol. 18. - págs. 117- 122.

Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A., Fuels for the future: remote gas conversion // *Energy & Fuel*,. - 1987. - Vol. 1. - págs. 12- 16.

Knox W. R., Montgomery P. D., Moore R. N., Production of Stilbene and Styrene // *Patente EE. UU.*, 3 965 206,. - 1976.

Kunii D., Levenspiel O., Fluidization Engineering 2nd. - Boston : Butterword-Heinemann, 1991.

Kuramoto M., Furusawa T., Kunii D., Development of a new system for circulating fluidized particles within a single vessel // *Powder Technol.*,. - 1985. - Vol. 44. - págs. 77- 84.

Kwauk M., Fluidization: Idealized and bubbleless, with applications. - New York : Science Press, Beijing, 1992.

Miracca I., Piovesan L., Light paraffins dehydrogenation in a fluidized bed reactor // *Catal. Today*,. - 1999. - Vol. 52. - págs. 259- 269.

Porter H. F., Schurr G. A., Wells D. F., Semrau K. T., Desecación de sólidos y sistemas gas-sólido. Perry, Manual del ingeniero químico/ ed. Perry R. H. Green D. W., Maloney J. O.,. - [s.l.] : Mc Graw Hill, 1992. - Vol. T 2; S 20.

Ramos R., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., Oxidation of hydrocarbons in an in situ redox fluidized bed reactor // *J. Catal.*,. - 1996. - Vol. 163. - págs. 218- 221.

Rubio O., Grasa G., Herguido J., Abanades J. C., Menéndez M., Oxidative dehydrogenation of butane in an interconnected fluidized bed reactor // *AIChE J.*, - 2004b. - Vol. 50. - págs. 1510- 1522.

Rubio O., Herguido J., Menéndez M., Oxidative dehydrogenation of n-butane on V/MgO catalysts. Kinetic study in anaerobic conditions // *Chem. Eng. Sci.*, - 2003. - Vol. 58. - págs. 4619- 4627.

Rubio O., Herguido J., Menéndez M., Two-zone fluidized bed reactor for simultaneous reaction and catalyst reoxidation: influence of reactor size // *Appl. Catal. A: General.*, - 2004a. - Vol. 272. - págs. 321- 327.

Rubio O., Mallada R., Herguido J., Menéndez M., Experimental study on the oxidation of butane to maleic anhydride in a two-zone fluidized bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.*, - 2002. - Vol. 41. - págs. 5181- 5186.

Snip O. C., Woods M., Korbee R., Schouten J. C., Van den Bleek C. M., Regenerative removal of SO₂ and NO_x for a 150 MWe power plant in an interconnected fluidized bed facility // *Chem. Eng. Sci.*, - 1996. - Vol. 51. - págs. 2021- 2029.

Soler J., López Nieto J. M., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., Dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.*, - 1999. - Vol. 38. - págs. 90- 97.

Soler J., López Nieto J. M., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., Oxidative dehydrogenation of n-butane on V/MgO catalysts. Influence of the type of contactor // *Catal. Lett.*, - 1998. - Vol. 50. - págs. 25- 30.

Soler J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., Modelling of a two-zone fluidized bed reactor for the oxidative dehydrogenation of n-butane // *Powder Technol.*, - 2001. - Vol. 120. - págs. 88- 96.

Song Y. X., Applying the principles learned from the nature (Tian- Gong- Kai- Wu). - Shanghai : Book Bureau,, 1959.

Téllez C., Menéndez M., Santamaría J., Simulation of an inert membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of butane // *Chem. Eng. Sci.*, - 1999. - Vol. 54. - págs. 2917- 2925.

Vrieland G. E., Murchison C. B., Anaerobic oxidation of butane to butadiene over magnesium molybdate catalysts. I. Magnesia supported catalysts // *Appl. Catal. A: General*, - 1996. - Vol. 134. - págs. 101- 121.

Winkler F., A process for gasifying coal, using oxygen (or air) and steam in a fluidized bed at atmospheric pressure // *Patente Alemana*, 437, 970. - 1922.

II

OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO A FENOL

II. 1. INTRODUCCIÓN	29
II. 1. 1. Principal Producto de Reacción: El Fenol.....	31
II. 1. 2. Catalizador utilizado.....	33
II. 1. 3. Mecanismo de Reacción.....	35
II. 1. 4. Objetivo	37
II. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	39
II. 2. 1. Tipos de Reactores.....	40
II. 2. 2. Procedimiento Experimental	41
II. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	42
II. 3. 1. Síntesis del Catalizador.....	42
II. 3. 2. Caracterización del Catalizador	44
II. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	54
II. 4. 1. Estudio de la Formación de Coque.....	55
II. 4. 2. Efecto de la Presión Parcial de Reactivos.....	56
II. 4. 3. Efecto de la Temperatura.....	58
II. 4. 4. Estudio del Efecto de la Velocidad Relativa.....	60
II. 4. 5. Efecto de la Configuración de RLFDZ.....	61
II. 4. 6. Seguridad del Sistema	64
II. 5. BIBLIOGRAFÍA.....	66

II

OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO A FENOL

II. 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la síntesis de fenol a partir de benceno se realiza en un proceso vía cumeno. El inconveniente de este proceso es que se obtiene acetona como subproducto (relación molar acetona:fenol de 1:1, (Chen y cols., 2008)), cuya salida al mercado resulta escasa en comparación con su producción. Se espera que en los próximos años se produzca un crecimiento de la demanda de fenol de aproximadamente un 5,4 % anual, mientras que para la acetona se aguarda un aumento del 2- 3 % anual. El principal uso de la acetona (30 %) es la síntesis de metil-metacrilato (MMA), que irá disminuyendo con el tiempo a causa de los requerimientos medioambientales, lo que ocasionará que en el año 2010 exista un excedente de acetona de alrededor de 150 000- 200 000 toneladas (Centi y cols., 2008). Por ello se está realizando una intensa investigación en la oxidación directa de benceno a fenol, no sólo por sus ventajas económicas, sino también desde el punto de vista de transformación química, puesto que dicha

reacción es una de las reacciones de oxidación más complicadas debido a que el benceno es un compuesto químicamente estable.

La oxidación directa de benceno con oxígeno gas (Passoni y cols., 1997) produce la rotura del anillo aromático y una baja selectividad a fenol, debido a que la oxidación de éste para formar diferentes subproductos es mucho más rápida que la del benceno, por lo que se han buscado vías alternativas. Una de estas rutas es el uso de N_2O sobre catalizadores de zeolita (Häfele y cols., 1997). Este proceso, ya demostrado a escala piloto, solo resulta económicamente viable cuando se dispone de N_2O como subproducto de otros procesos. Otra posibilidad sería el uso de H_2O_2 (Molinari y cols., 2006; Zhang y cols., 1996), pero el coste del H_2O_2 es aún mayor que el de N_2O . La oxidación de benceno en fase gas es ventajosa respecto a la oxidación en fase líquida, ya que se evita el uso de disolventes, lo que repercute un proceso más benigno desde el punto de vista medioambiental, y en una separación de productos más sencilla. En esta línea, se ha propuesto la oxidación catalítica en presencia de mezclas H_2/O_2 como alternativa. Uno de los sistemas catalíticos más prometedores es Pt- VO_x/SiO_2 , con el que se ha logrado una selectividad del 97 % aunque a baja conversión (1%) (Ehrich y cols., 2002). En este sistema la formación de coque (hasta un 8 % del benceno alimentado) produce la desactivación del catalizador. Está demostrado que el V actúa como un catalizador redox, que junto al Pt, que activa el H_2 , permite lograr altas selectividades. El uso de un reactor redox, en el que se distingue una zona oxidante y una zona reductora, puede considerarse para este proceso como una alternativa para separar las etapas de activación de oxígeno e hidrógeno, de forma análoga a como se ha realizado en un reactor de membrana (Itoh y cols., 2003; Niwa y cols., 2002), y que puede proporcionar grandes ventajas:

- reducir el consumo de hidrógeno en reacciones no deseadas (formación de agua)

- eliminar el coque, con lo que se evita el problema de desactivación del catalizador.
- reducir las reacciones secundarias de oxidación de fenol al disminuir o eliminar la presencia de oxígeno en fase gas.

Evidentemente, la consecución de dichas ventajas dependerá de la influencia sobre la actividad y selectividad del grado de oxidación del catalizador. Asimismo, la relación entre la concentración de coque y la actividad del catalizador no es lineal, sino que una combustión parcial puede generar una recuperación de la mayor parte de la actividad, como se ha encontrado recientemente en la regeneración de catalizadores de Fe/ZSM-5 empleados en la oxidación de benceno a fenol (Ivanov y cols., 2003)

II. 1. 1. PRINCIPAL PRODUCTO DE REACCIÓN: EL FENOL

El fenol es un valioso producto intermedio en la síntesis de numerosos productos petroquímicos y polímeros. Inicialmente se obtenía exclusivamente a partir de alquitrán de hulla, aguas de coquerías y aguas residuales de craqueo y solamente después de que su consumo aumentase significativamente comenzó a producirse de forma sintética. Los primeros métodos de síntesis (vía ácido benzosulfónico y clorobenceno) se han reemplazado por otros procesos (ver Tabla II. 1), principalmente por el proceso de Hock (oxidación del cumeno), a través del cual, se genera actualmente más del 90 % de fenol sintetizado a escala industrial (Chammingkwan y cols., 2009).

En la Figura II. 1 se representa la distribución de las principales aplicaciones del fenol (Jordan y cols., 1992). Las resinas fenólicas o fenoplastos, son las que tienen la mayor importancia, y se usan, por ejemplo, para la fabricación de pinturas, colas, etc... En segundo lugar se encuentra la obtención de ϵ -caprolactama, intermedio en la síntesis de nylon 6. A continuación, se

sitúan el bisfenol A, que se emplea para la obtención de resinas sintéticas y termoplásticos, la anilina y otros productos como plastificantes y antioxidantes.

Tabla II. 1. Vías de obtención de fenol.

Producto de partida	Producto intermedio	Proceso
<i>Benceno</i>	Ácido bencenosulfónico	Clásico (proceso sulfonación)
<i>Benceno</i>	Clorobenceno	Dow y Bayer (hidrólisis alcalina) Raschig-Hooker (hidrólisis ácida)
<i>Tolueno</i>	Ácido benzoico	Dow y California Research
<i>Ciclohexano</i>	Ciclohexanona/ciclohexanol	Scientific Design
<i>Benceno/propeno</i>	Isopropilbenceno (cumeno)	Hock

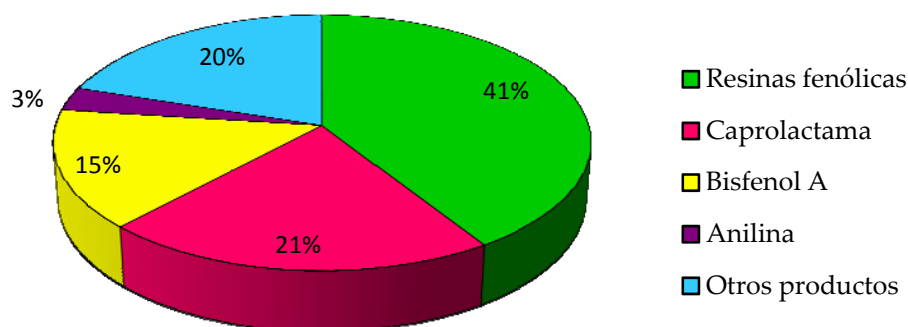


Figura II. 1. Principales aplicaciones del fenol.

II. 1. 2. CATALIZADOR UTILIZADO

La introducción de un grupo hidroxilo en el anillo bencénico constituye uno de los retos más interesantes de catálisis. En la última década se ha investigado la oxidación del benceno tanto en fase líquida como en fase gas, para lo que se han utilizado varios catalizadores.

En la Tabla II. 2 se recogen algunos de los catalizadores usados para llevar a cabo la oxidación selectiva de benceno a fenol en presencia de mezclas de H_2/O_2 , tanto en fase líquida como en fase gas, así como las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cada uno de los casos.

El sólido empleado como catalizador en los reactores de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), debe presentar un comportamiento redox cambiando su grado de oxidación al pasar por las zonas de oxidación y reacción, y por otro lado, dado que es susceptible de sufrir desactivación por deposición de residuo carbonoso sobre su superficie en la etapa de reacción, de forma que en la zona de oxidación se regenere por combustión de éste. En ocasiones se puede simultanear ambos procesos (reoxidación y regeneración del catalizador). Por ello, y a partir de los resultados presentados en la Tabla II. 2, se selecciona el catalizador de $Pt-VO_x/SiO_2$ para realizar el estudio de oxidación selectiva en fase gas de benceno a fenol. En este caso el vanadio actúa con un mecanismo redox de tal forma que se oxidará en la zona de oxidación/regeneración y se espera que al pasar a la zona de reacción oxide al benceno de forma más selectiva que en los procesos convencionales, al no existir oxígeno en fase gas o estar en baja concentración. El catalizador recupera su alto grado de oxidación al circular nuevamente por la zona de oxidación. Finalmente, es necesaria la introducción de hidrógeno que active el Pt y permita alcanzar altas selectividades.

Tabla II. 2. Catalizadores empleados en la oxidación selectiva con mezclas de H₂/O₂ (Kuznetsova y cols., 2009)

Catalizador	Condiciones de Operación	Productividad (mol fenol/(gcat)h ⁻¹)	Conversión de benceno (%)	Referencia
<i>Fase líquida</i>				
<i>(Pd-Cu)/SiO₂</i>	25 °C	0,04	0,02	Kunai y cols., 1990
<i>Pt/V₂O₅</i>	HOAc, 60 °C	0,34	0,07	Hydeyki y cols. 1994
<i>(Pd, Pt- V₂O₅)/SiO₂</i>	HOAc, 60 °C	0,43	0,14	Hamada y cols.,1993a
<i>Pt/ZrO₂+V(acac)₃</i>	HOAc, 60 °C	2	0,45	Hamada y cols.,1993b
<i>Pt, Rh, Ir, Pd ó Ru+ V₂O₅, Y₂O₃, Nb₂O₃, WO₃, La₂O₃, ó MoO₃/SiO₂</i>	HOAc, 60 °C	1,35	0,60	Miyake y cols., 1995
<i>Pd/Ti silicatos</i>	H ₂ O+HCl, 25 °C	0,12	0,13	Tatsumi, 1993
<i>Pd/Al₂O₃ + V(acac)₃ ó FeCl₂</i>	HOAc, 65 °C	0,45	2,30	Remias y cols., 2003
<i>Fase gas</i>				
<i>(Pd-Cu)/SiO₂</i>	200 °C	0,75	0,90	Kitano y cols., 1994
<i>Pt- VO_x/SiO₂ ó Pd- VO_x/SiO₂</i>	60- 200 °C	0,3 ó 0,07	0,97 ó 0,25	Ehrich y cols., 2002
<i>Membranas de Pd</i>	150- 200 °C	-	3-13	Niwa y cols., 2002

II. 1. 3. MECANISMO DE REACCIÓN

La inserción del grupo hidroxilo en el anillo aromático requiere de especies de oxígeno con una reactividad muy suave, puesto que de no ser así podrían originar la oxidación total del mismo. Generalmente, en la oxidación catalítica del hidrocarburo es preciso que el oxígeno molecular sea activado en el catalizador, lo que genera la necesidad de una fuente de electrones, tal como es el hidrógeno, que genera estas especies a partir de oxígeno molecular. Todo ello recibe el nombre de “activación reductora”. Asimismo es imprescindible la presencia de un metal precioso soportado sobre el catalizador, en este caso el Pt, que facilita la activación del hidrógeno, que como ya se ha comentado, actuará como agente reductor.

Existen varias teorías acerca del mecanismo de reacción que corresponden al óxido del metal de transición (VO_x), al metal precioso (Pt) y al papel del hidrógeno. Suknev y cols., (2000) proponen que el O-O adsorbido sobre el metal de transición se activa a través del hidrógeno, que previamente ha sido dissociado por el metal precioso (Pt), generando un intermedio O-OH, que se estabiliza en la superficie del catalizador. Este enlace O-OH se divide al recibir un segundo protón formando oxígeno atómico, que se inserta fácilmente en el enlace C-H, dando lugar a fenol y agua. En el mecanismo propuesto por Ito y cols. (1988), el radical hidroxilo se forma a partir del peróxido de hidrógeno, atacando al benceno y formando así el fenol. Kunai y cols., (1989) plantean el mecanismo de reacción que se muestra en la Figura II. 2. En este caso son los iones cuprosos los que facilitarían la formación de H_2O_2 y del radical hidroxilo (OH). Miyake y cols., (1995) consideran, aunque se trata de un catalizador de Pt- VO_x/SiO_2 , un mecanismo similar para dicho catalizador, puesto que en ambos casos se utilizan metales preciosos, y por tanto suponen que el comportamiento del platino será análogo al del cobre, ayudando a

generar el peróxido de hidrógeno y posteriormente su descomposición para dar lugar al grupo OH .

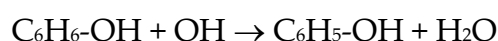
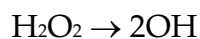
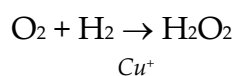


Figura II. 2. Mecanismo de reacción (Kunai y cols., 1989).

En cuanto al comportamiento del óxido de vanadio, estos mismos autores (Miyake y cols., 1995), proponen el modelo que se muestra en la Figura II. 3.

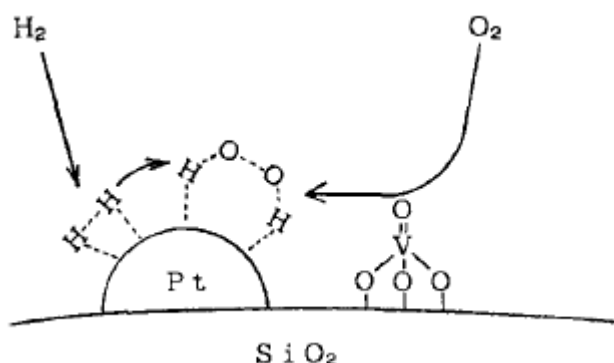


Figura II. 3. Papel del óxido de vanadio para la formación "in situ" del peróxido de hidrógeno (Miyake y cols., 1995).

Si no existe vanadio, el oxígeno y el hidrógeno son adsorbidos y activados en el Pt, formando una gran cantidad de agua en comparación con el fenol, debido a que la superficie del Pt se recubre principalmente con átomos de hidrógeno. Si el catalizador se modifica con el óxido del metal de transición (V), se introducen especies de vanadio monoméricas próximas al Pt, facilitando la aparición de intermedios O-OH o radicales hidroxilo. Dado que el óxido de vanadio es un excelente promotor de la oxidación del catalizador puesto que su

cinética de oxidación es muy rápida (Bond y cols., 1991; Nieto y cols., 1999), se facilita así la interacción entre el oxígeno-vanadio. De este modo, si el oxígeno necesario en la reacción es proporcionado por el vanadio próximo al platino se reduce la pérdida de H_2O_2 provocada por una sobrehidrogenación, originando una mayor formación de fenol a expensas de una disminución de la cantidad de agua generada.

Como se puede intuir a partir del mecanismo de reacción propuesto anteriormente, la oxidación de benceno a fenol se produce por un complejo esquema de reacción (Figura II. 4), en el que la relación H_2/O_2 tiene un papel muy importante. Esto es debido a que tanto el benceno como el fenol son susceptibles de sufrir procesos de hidrogenación u oxidación, dando lugar a varios subproductos como ciclohexano, ciclohexanona y CO_x (Itoh y cols., 2003).

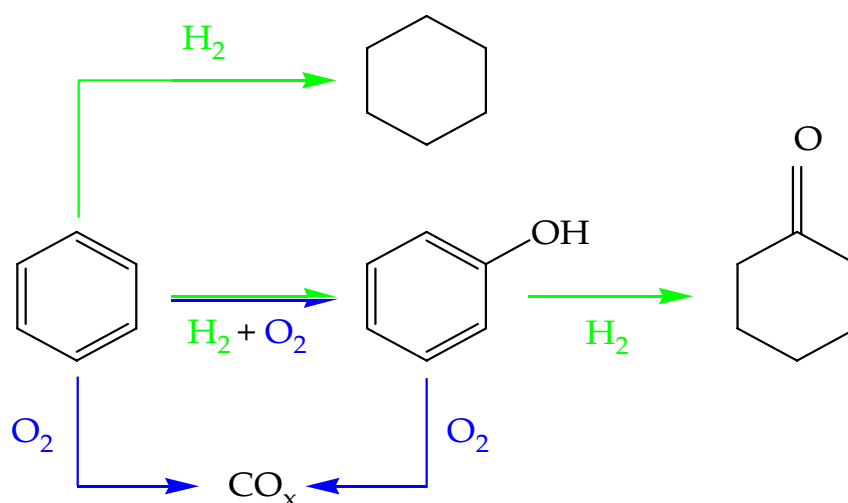


Figura II. 4. Esquema general de reacción para la reacción de oxidación selectiva de benceno a fenol.

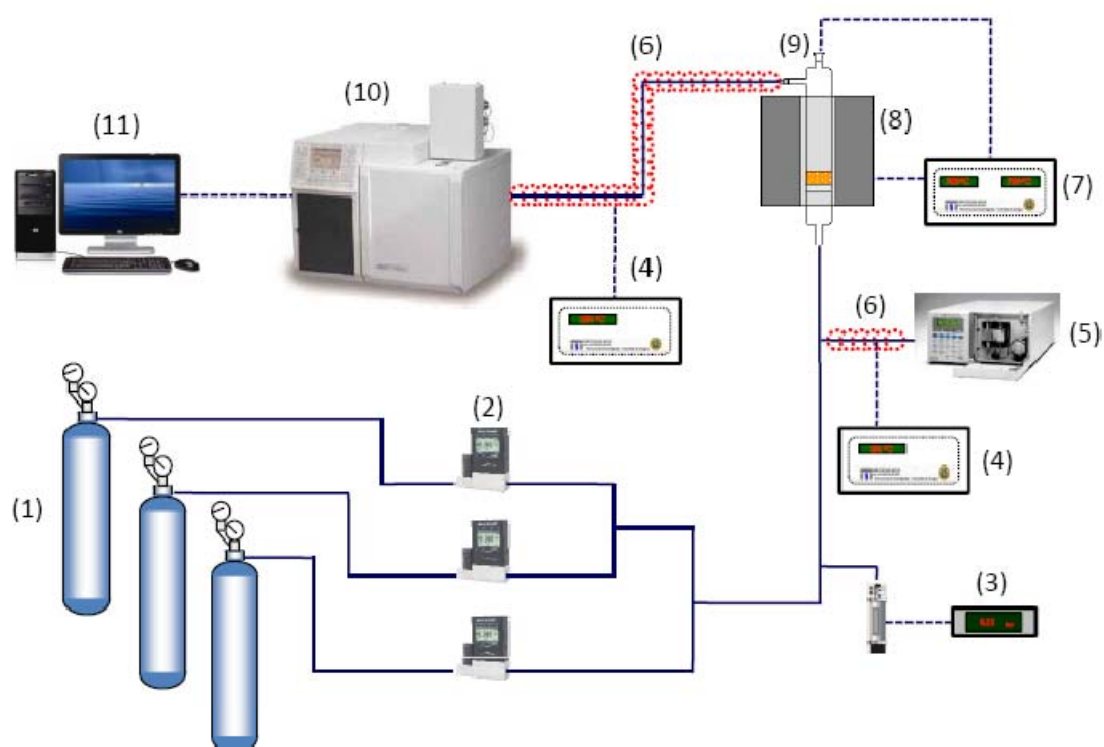
II. 1. 4. OBJETIVO

Este trabajo tiene como objetivo fundamental el estudio de la producción de fenol en un solo paso por oxidación en fase gas de benceno a fenol sobre un catalizador redox de $\text{Pt-V}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ). Dicho reactor permite, además de la regeneración del

catalizador, separar las etapas de oxidación y reducción, por lo que cabe esperar que cambie el grado de oxidación del catalizador en la zona de reacción y, por lo tanto, la selectividad a las distintas especies. Puesto que cada reactivo se puede alimentar en dos puntos distintos del lecho fluidizado, existen varias combinaciones posibles, y se deberá determinar el efecto que la configuración causa sobre la distribución de productos.

II. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL

El diagrama correspondiente a la instalación diseñada y construida para llevar a cabo el estudio de la reacción de oxidación selectiva de benceno a fenol se representa en la Figura II. 5. Las especificaciones de los equipos que la componen se exponen en el Apéndice B.



- | | |
|---|---|
| 1.- Almacenamiento gases | 7.- Controlador de T ^a (horno) |
| 2.- Medidor-controlador de flujo | 8.- Horno |
| 3.- Medidor de presión | 9.- Reactor |
| 4.- Controlador de T ^a (resistencia) | 10.- Cromatógrafo de gases |
| 5.- Bomba HPLC | 11.- Sistema de recogida de datos |
| 6.- Resistencia eléctrica | |

Figura II. 5. Esquema del sistema experimental.

II. 2. 1. TIPOS DE REACTORES

En este apartado se detalla el tipo de reactor utilizado, haciendo especial énfasis en las diferentes configuraciones de alimentación utilizadas.

II. 2. 1. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

El reactor de lecho fluidizado (Figura II. 6a) está formado por un tubo de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 31 cm de longitud, que posee una placa de cuarzo sinterizado con poros de entre 40 y 90 μm situada en la parte inferior del mismo, y que actúa como distribuidor. La alimentación de reactivos, cuando ha sido necesario (en el RLFZ), se ha efectuado mediante una sonda móvil introducida por la parte superior del reactor, creando de este modo dos zonas con distinta atmósfera reactiva (Figura II. 6b y c). Así, por ejemplo, si se alimenta hidrógeno y gas inerte a través de la placa distribuidora se tendrá una atmósfera reductora en la parte inferior del lecho, y más oxidante en la zona superior.

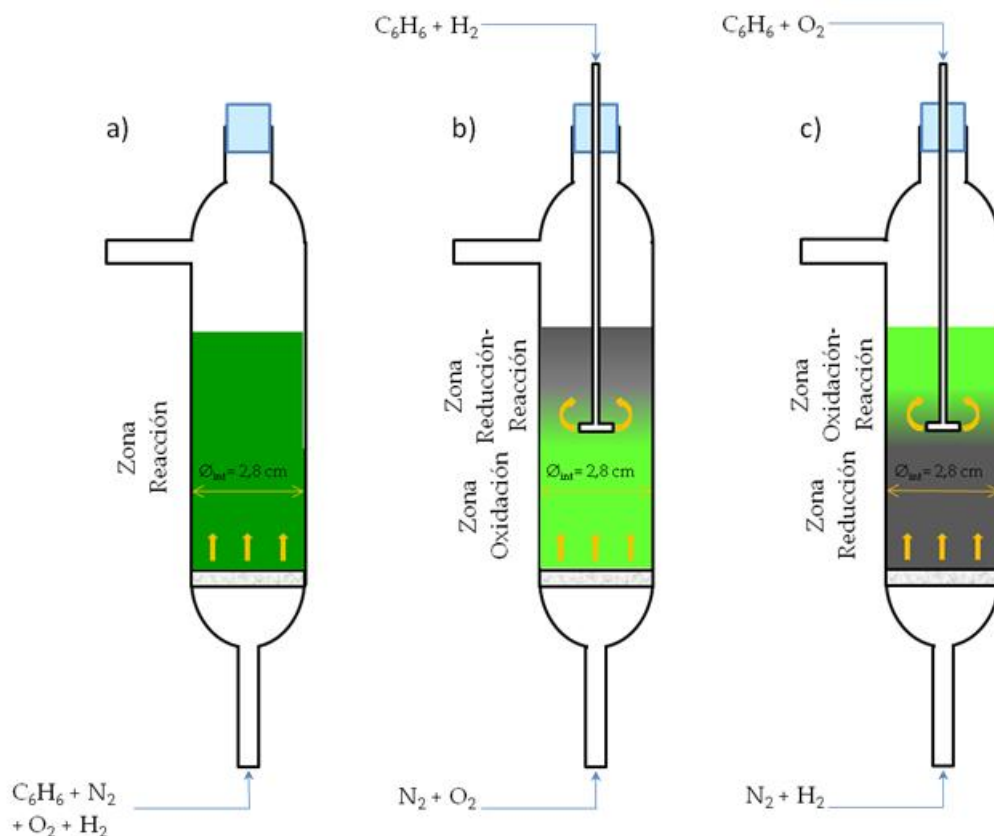


Figura II. 6. Esquema de las diferentes configuraciones de reactor empleadas.

Por tanto, este tipo de configuraciones, en las que en cada una de las zonas se pueden alimentar distintos gases, permiten optimizar la atmósfera de la zona donde tiene lugar la reacción, logrando que el catalizador se encuentre más oxidado o reducido, según el caso, en el momento en el que se somete a reacción de oxidación de benceno a fenol.

II. 2. 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología experimental seguida para la realización de un experimento típico de la reacción de oxidación selectiva de benceno a fenol se describe a continuación.

En primer lugar se carga el reactor de lecho fluidizado con la masa de catalizador deseada, y se coloca en el horno tal y como se muestra en el esquema del sistema experimental (Figura II. 5). Seguidamente, se procede al calentamiento en flujo de inerte hasta la temperatura de reacción con una velocidad de alrededor de 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se introduce la mezcla de alimentación compuesta por benceno, O₂, H₂ y N₂, mediante controladores de flujo másico. La presión de los gases en la conducción de entrada al reactor se mide por medio de un transductor de membrana. El control de temperatura se efectúa a través de un termopar tipo K alojado en el interior del lecho catalítico, con el fin de asegurar que la señal medida es la correspondiente a la zona de reacción. La tubería de salida del reactor se encuentra calorifugada y calentada a 250 °C mediante resistencias eléctricas para evitar la condensación de productos.

Una vez alcanzada la estabilidad, se permanecerá en condiciones de reacción, tomando muestras de líquido cada hora. El análisis de los productos de reacción y reactivos no convertidos se realiza mediante cromatografía de gases. Los productos líquidos se recogen en un condensador situado a la salida del reactor inmerso en un baño de hielo con sal.

II. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En esta sección se detalla el proceso de síntesis del catalizador de Pt-VO_x/SiO₂ utilizado en el estudio de la oxidación selectiva de benceno a fenol en fase gas, así como la caracterización del mismo.

II. 3. 1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

El catalizador utilizado para llevar a cabo la oxidación selectiva de benceno a fenol se ha sintetizado en el laboratorio a través de dos etapas sucesivas de impregnación a humedad incipiente, similar al descrito por Ehrich y cols. (2002). En una primera etapa de impregnación se adiciona el vanadio (3 % en peso), y en la segunda se produce la impregnación del platino (0,5 % en peso). Las características de todos los reactivos empleados a lo largo del proceso de síntesis se detallan en el Apéndice C.

A continuación, se describe el método de preparación empleado. En primer lugar se realiza la adición del vanadio al soporte (SiO₂) a través de una disolución de NH₄VO₃ (10 mL/g soporte). La mezcla resultante se somete a vacío en un rotavapor durante una hora con el fin de lograr eliminar el aire presente en los poros del soporte, y después se eleva la temperatura hasta 60 °C para conseguir la evaporación del agua. Posteriormente, el sólido precursor obtenido se seca a 120 °C durante 2 h, tras lo cual se calcina en flujo de aire seco a 550 °C durante 16 h. En la Figura II. 7 se representa el diagrama de flujo correspondiente a esta etapa.

En segundo lugar se procede a la incorporación del metal sobre el precursor VO_x/SiO₂ obtenido en la primera etapa (Figura II. 7). Para ello se impregna con una solución acuosa de [Pt(NH₃)₄]Cl₂ de modo que se adicione un 0,5 % en peso de Pt y se mantiene bajo agitación durante 2 h a temperatura, posteriormente se almacena durante 16 h. Después de evaporar el agua del sólido resultante a 50 °C, éste se seca a 110 °C durante 10 h. Finalmente, se

muele y tamiza hasta un tamaño de partícula de 160- 320 μm . Antes de ser sometido a reacción el sólido sintetizado se activa en atmósfera reductora (5 % de H_2 en N_2) a 250 $^\circ\text{C}$ durante 2 h.

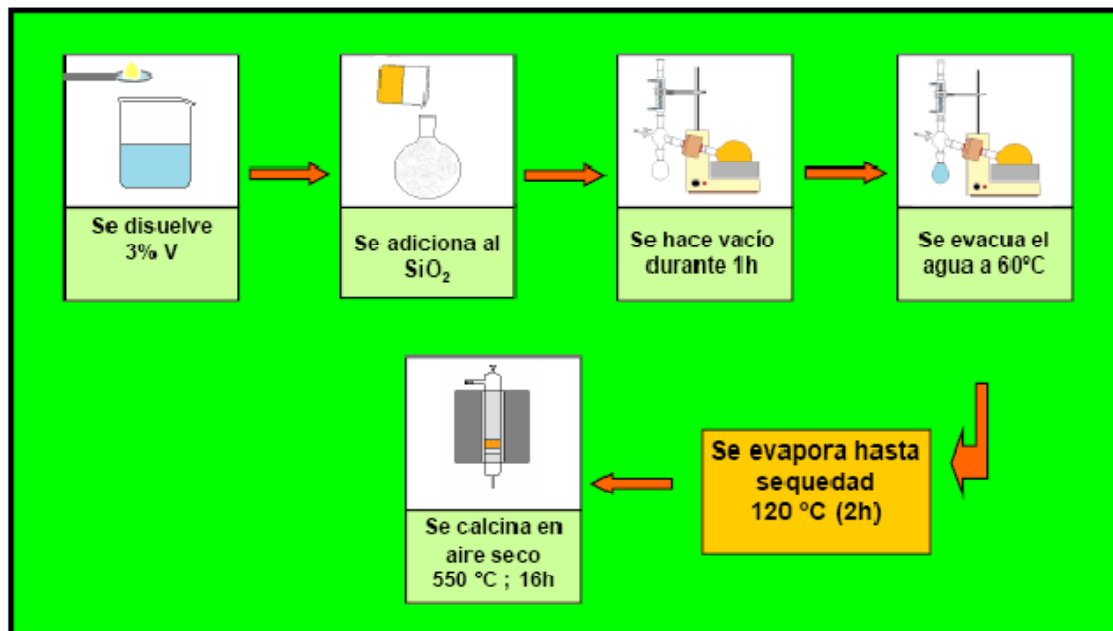


Figura II. 7. Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis del catalizador de $\text{Pt-VO}_x/\text{SiO}_2$.
Etapa1: impregnación de SiO_2 con NH_4VO_3 .

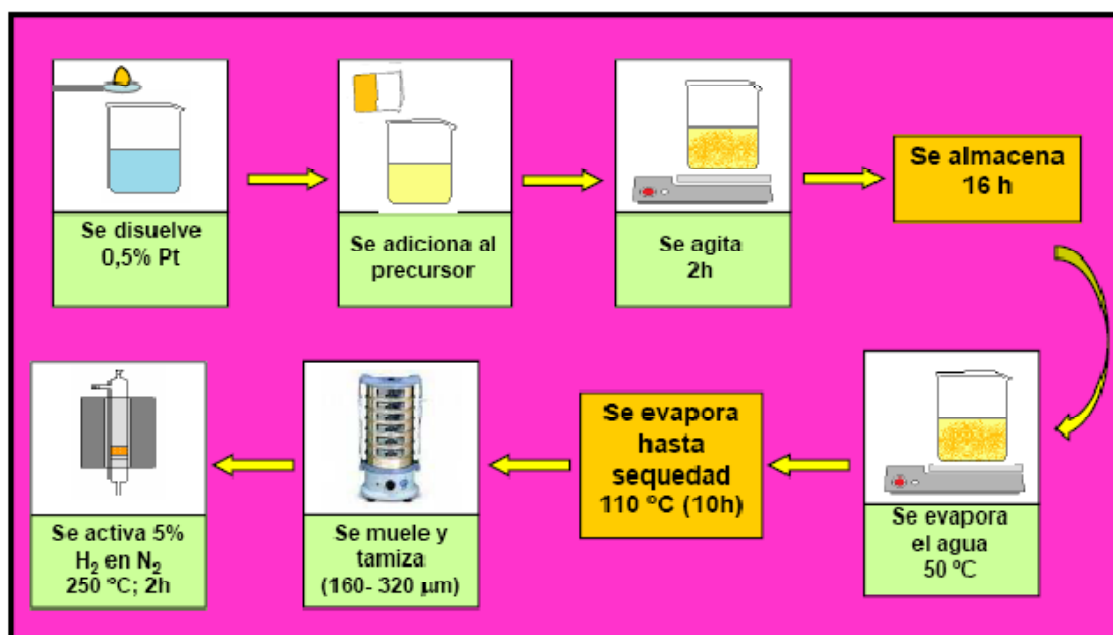


Figura II. 8. Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis del catalizador de $\text{Pt-VO}_x/\text{SiO}_2$.
Etapa2: impregnación del precursor con $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

II. 3. 2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En la caracterización del catalizador de Pt-VO_x/SiO₂ sintetizado en el laboratorio se han utilizado diversas técnicas con el objetivo de determinar sus propiedades químicas y físicas, y así tratar de comprender el comportamiento de éste al ser sometido a reacción. Para ello, se ha realizado el estudio tanto del catalizador fresco como del catalizador usado (después de aproximadamente 100 horas de operación).

Las técnicas de caracterización que se han utilizado son adsorción de N₂, análisis de reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS), análisis químicos de espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis por calorimetría diferencial de barrido, estudio de oxidación en termobalanza y estudio fluidodinámico. Dichas técnicas, así como los equipos y dispositivos experimentales empleados se encuentran descritas en el Apéndice A.

II. 3. 2. 1. ADSORCIÓN DE N₂

Se ha determinado el área superficial B.E.T. del catalizador fresco y usado. No se han apreciado diferencias importantes entre ambos, siendo dichas áreas del orden de 200 m²/g (Tabla II. 3). Esto hace suponer que no se producen cambios estructurales importantes durante la reacción química.

Tabla II. 3. Área superficial BET.

Muestra	Área BET experimental (m ² /g)	
	Fresco	Usado
Pt-VO _x /SiO ₂	206,9 m ² /g	200,7 m ² /g

II. 3. 2. 2. ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Las medidas de reducción con hidrógeno a temperatura programada para el catalizador de Pt/VO_x/SiO₂ (Figura II. 9), muestran tanto para el catalizador fresco como para el usado, un pico presente a bajas temperaturas (aproximadamente a 100 °C) el cual se corresponde con la reducción del precursor de platino. Dado que la cantidad de platino es muy baja (0,05%), este pico es casi inapreciable, y la reducción de esta pequeña cantidad de Pt^{II} puede estar superpuesta a la reducción de una parte del VO_x en el primer pico.

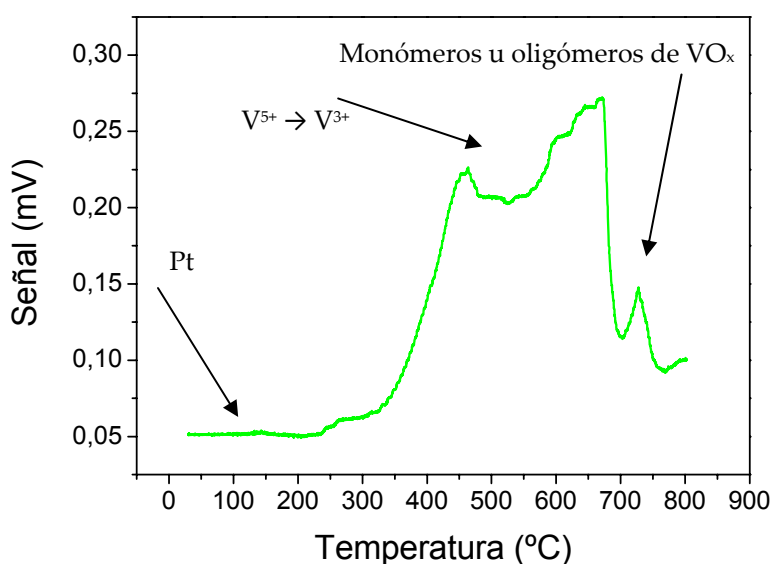


Figura II. 9. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador fresco y del catalizador usado

A 250 °C se observa un aumento del consumo de hidrógeno, el cual pertenece a la reducción de las especies VO_x próximas al platino metálico, que activa el hidrógeno. Posteriormente, se advierte un gran pico presente en el intervalo 350-550 °C, el cual, de acuerdo con los estudios realizados por Roozeboom y cols. (1980), corresponde con el pico de reducción del V₂O₅ puro, es decir, al paso de V^V → V^{IV} → V^{III}. Bond y cols. (1986) observaron un segundo pico, existente solamente a altas concentraciones de vanadio, que aparece

alrededor de los 650 °C y cuyo tamaño aumenta con la concentración de vanadio en el catalizador. Estos mismos autores (Bond y cols., 1986) demostraron que este pico es independiente del tipo de técnica empleada durante la preparación del catalizador. Por último, se observa un pico a 750 °C que revela la presencia de monómeros u oligómeros de VO_x, los cuales están coordinados tetraédricamente (V=O(O-Si≡)₃) en el estado deshidratado y coordinado pseudo-octahedricamente (V=O(H₂O)₂(O-Si≡)₃) en el estado hidratado (Berndt y cols., 2000).

II. 3. 2. 3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA (XPS)

Sobre tres muestras de catalizador Pt-VO_x/SiO₂ (reducido: relación N₂:H₂=1; T^a = 180 °C; tras reacción: 80% N₂; 5% O₂, 5% H₂, 10% C₆H₆, T^a = 180 °C;y oxidado: 6h; aire; T^a = 180 °C), se han efectuado análisis XPS con el objeto de determinar la concentración superficial de Pt, V, y su estado de oxidación en cada uno de los casos. Debido a las bajas cargas metálicas expresadas por peso total de catalizador que poseen las muestras dicha técnica no ha sido concluyente para determinar las concentraciones de platino, ya que la señal obtenida es baja y con un error importante, lo que hace inadecuada para su cuantificación. Con respecto al vanadio, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II. 4.

Tabla II. 4. Resultados XPS.

	V ³⁺	V ⁴⁺	V ⁵⁺
<i>Pt-VO_x/SiO₂ reducido</i>	100 %		
<i>Pt-VO_x/SiO₂ tras reacción</i>	76 %	24 %	
<i>Pt-VO_x/SiO₂ oxidado</i>	23 %	45 %	32 %

A partir de los resultados obtenidos, se puede determinar que el catalizador posee una excelente capacidad para reducirse a V^{3+} , mientras que no llega a oxidarse completamente a V^{5+} . Como se verá posteriormente en el apartado II. 3. 2. 7, esto podría estar relacionado con la velocidad de oxidación superficial de las partículas de VO_x del catalizador. En cuanto al catalizador sometido a reacción, se advierte que el vanadio se encuentra ligeramente oxidado.

II. 3. 2. 4. ANÁLISIS QUÍMICOS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

Con el fin de determinar la composición final del catalizador sintetizado ($Pt-VO_x/SiO_2$) se ha empleado la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) descrita en el Apéndice A. Los resultados obtenidos confirman que el contenido en Pt y V del catalizador se corresponde con la cantidad teórica introducida en las disoluciones de impregnación, siendo ésta de un 0,5 % y un 3% en peso, respectivamente.

II. 3. 2. 5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las imágenes TEM (Figura II. 10) confirman la proximidad entre las partículas de platino y las especies oxidadas de vanadio (VO_x). Asimismo se advierte una alta dispersión de las partículas de platino, cuyo tamaño se encuentra en el rango de 0,6-15 nm (Figura II. 10a y d). Obviamente, y de acuerdo con los estudios realizados por Ehrich y cols. (2002), la dispersión del platino está favorecida por la precarga de la sílice con VO_x , tal y como se observa en la Figura II. 10, en la que las partículas de platino dispersas están exclusivamente localizadas en la superficie en contacto con VO_x .

Asimismo se advierte en las imágenes (Figura II. 10b y c)) la existencia de cristales de vanadio debido a las altas cantidades de vanadio presentes en la muestra. Finalmente se puede observar en la Figura II. 10b y c la existencia de

aglomerados de pequeñas partículas esféricas de SiO_2 , muy próximas a las láminas de vanadio, que no son visibles como partículas separadas en la superficie.

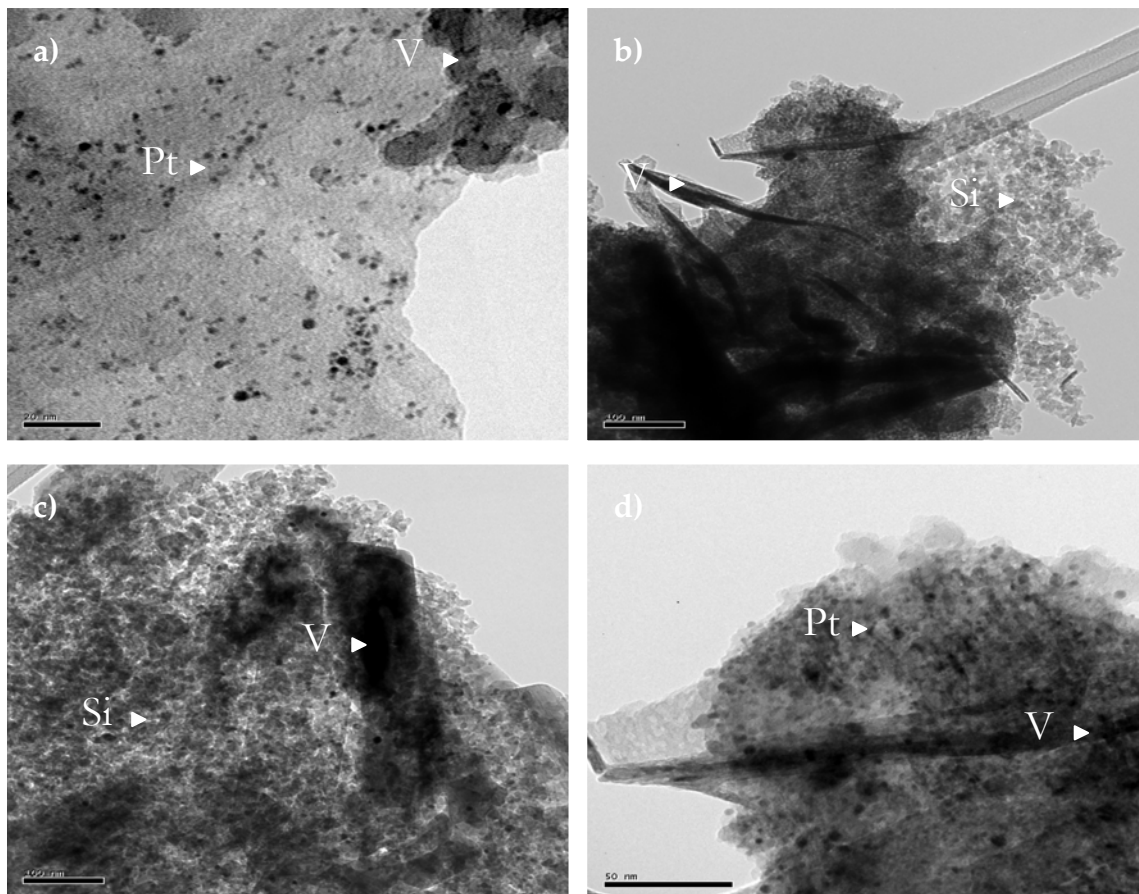


Figura II. 10. Micrografías TEM del catalizador Pt-VO_x/SiO₂.

II. 3. 2. 6. ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En el análisis DSC (Figura II. 11) aparece un pico endotérmico a bajas temperaturas que indica la presencia de sustancias fuertemente adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

En la Figura II. 11 se observa que, en el caso de un catalizador completamente reducido, un aumento de la temperatura da lugar a un aumento importante de la señal. Este hecho muestra la existencia de un proceso exotérmico correspondiente a la oxidación del catalizador (probablemente del

V). Asimismo, en el catalizador oxidado este aumento de temperatura no proporciona ninguna variación de la señal, algo lógico puesto que el catalizador se encuentra ya totalmente oxidado. En cuanto al comportamiento del catalizador tras ser sometido a reacción, se percibe un ligero aumento de la señal con el aumento de la temperatura. Esto indicaría que el catalizador tras reacción se encuentra oxidado, y comparándolo con los resultados anteriores, se podría decir que el catalizador en reacción se encuentra por tanto bastante oxidado.

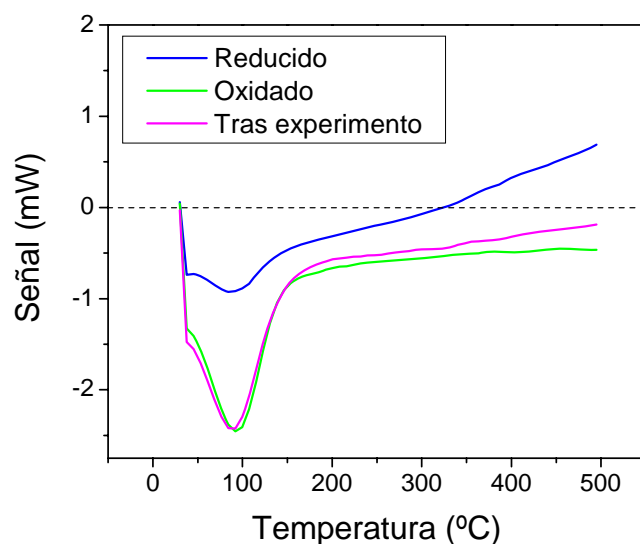


Figura II. 11. Análisis DSC del catalizador en diferentes estados (reducido: relación $N_2:H_2=1$; $T^a = 180$ °C; tras reacción: 80% N_2 , 5% O_2 , 5% H_2 , 10% C_6H_6 , $T^a = 180$ °C; y oxidado: 6h; aire; $T^a = 180$ °C).

Sin embargo, dichos resultados difieren parcialmente con los obtenidos por medio de XPS, que indicaban que el catalizador se encontraba solo ligeramente oxidado. Esta discrepancia podría deberse tanto a la sensibilidad de los equipos, como a que el catalizador tras reacción se encontrase expuesto a la atmósfera, llegando así a captar algo de oxígeno del aire.

II. 3. 2. 7. ESTUDIO DE OXIDACIÓN DEL CATALIZADOR

Para estudiar la velocidad de oxidación del catalizador se llevaron a cabo experimentos en termobalanza (véase Apéndice C; apartado A. 8), variando la presión parcial de O_2 . Para tal fin se colocaron aproximadamente $100 \pm 0,5$ mg de catalizador (de tamaño de partícula entre 160 y 320 μm) en la cestilla. Tras reducirse el catalizador durante 20 minutos en una mezcla H_2/N_2 con una relación molar 1/1, se purgó con N_2 durante 5 minutos y se puso en contacto con una mezcla O_2/N_2 , con concentraciones de O_2 comprendidas entre 2,5 % y 7,5 %, a la temperatura de reacción (200 °C). La secuencia del experimento se muestra en la Figura II. 12.

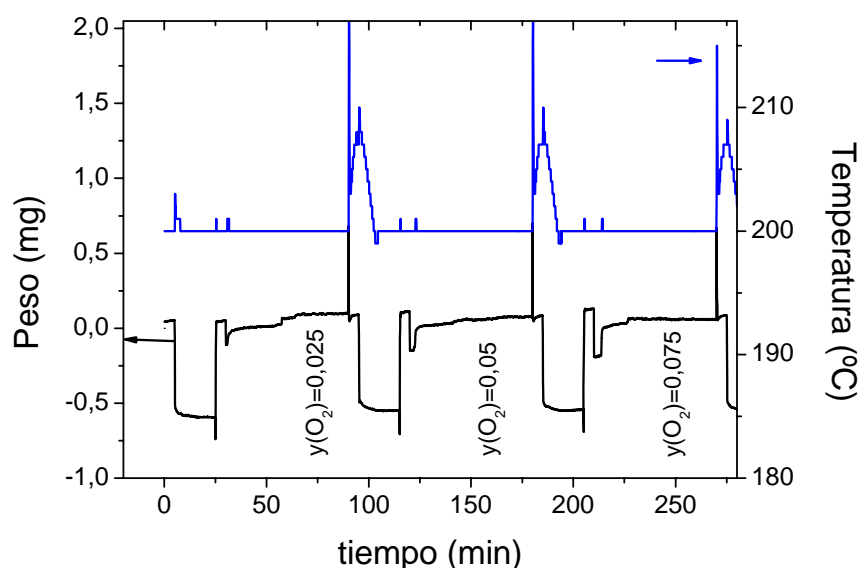


Figura II. 12. Análisis en termobalanza con ciclos de oxidación y reducción para tres presiones parciales de oxígeno (aproximadamente 100 mg de catalizador).

La pérdida de peso en grado de oxidación (X_{oxd}) se ha normalizado tomando como $X_{\text{oxd}} = 0$ el estado inicial del catalizador (previamente reducido a 200 °C) y como $X_{\text{oxd}} = 1$ el estado del catalizador en la máxima pérdida de peso observada. En la Figura II. 13 se comparan los resultados obtenidos a 200 °C para los tres porcentajes de O_2 utilizados. Se puede apreciar como un aumento

de la presión parcial de O_2 implica tanto un aumento de la velocidad de oxidación, como del estado de oxidación final del catalizador, tal y como se discute a continuación.

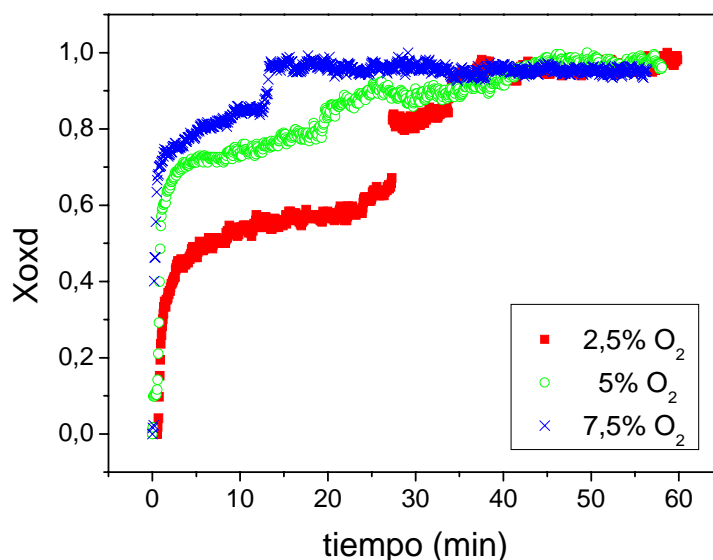


Figura II. 13. Grado de oxidación del catalizador en función del tiempo de reacción con el catalizador Pt/ VO_x / SiO_2 para diferentes concentraciones de oxígeno.

Con los resultados obtenidos se ha estimado el estado de oxidación que se alcanza tras oxidar el catalizador con los diferentes % O_2 empleados, suponiendo de un estado de partida totalmente reducido (Tabla II. 5). Dicha suposición se ha realizado de acuerdo con los resultados obtenidos a través de XPS, que muestran que el catalizador es capaz de reducirse completamente a V^{3+} en atmósfera de hidrógeno, mientras que no llega a oxidarse totalmente (en atmósfera oxidante, 21% de oxígeno), quedando el vanadio en un estado de oxidación promedio de +4.

Tabla II. 5. Estado de oxidación del catalizador para diferentes presiones parciales de oxígeno.

O_2	Ganancia en peso (mg)	Estado de oxidación promedio	V^{3+}	V^{4+}
2,5 %	0,14	3,14	86 %	14 %
5,0 %	0,18	3,19	81 %	19 %
7,5 %	0,26	2,75	73 %	27 %

II. 3. 2. 8. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO

Se ha determinado la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) correspondiente al catalizador de Pt-VO_x/SiO₂, obteniéndose un valor de 36,7 cm (STP)/min (Figura II. 14).

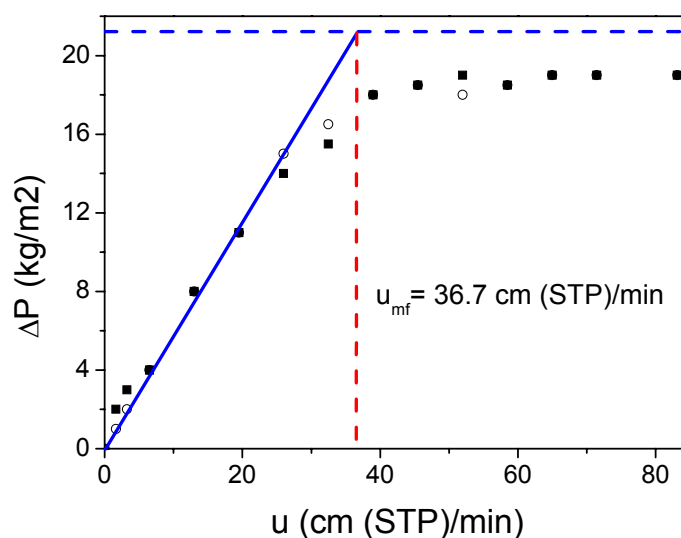


Figura II. 14. Determinación de la velocidad de mínima fluidización. Condiciones de operación: Gas de fluidización: N₂; W_{cat}=15 g; T^a= 200 °C.

Ésta ha sido calculada gráficamente, tal y como se detalla en el Apéndice D, como el punto de corte entre la pérdida de carga en el lecho fijo obtenida experimentalmente y, la pérdida de carga máxima teórica (Figura II. 14). En los experimentos realizados a lo largo de este trabajo se indica la velocidad relativa empleada ($u_r = u/u_{mf}$).

II. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Una vez expuesto tanto el sistema experimental (apartado II. 2, Figura II. 5) como el catalizador (apartado II. 3) se presenta en esta sección la influencia de las variables de operación, así como de las configuraciones del reactor estudiadas, sobre la reacción de oxidación de benceno para la obtención de fenol.

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación inicialmente se llevó a cabo un estudio de éstas en un reactor de lecho fluidizado convencional. Las variables de operación que se han estudiado y el intervalo en el que se han variado se muestran en la Tabla II. 6.

Tabla II. 6. Variables de operación e intervalos estudiados.

Temperatura (°C)	u_r	% C ₆ H ₆	% O ₂	% CO ₂
80- 240	1,5- 9	1-20	2,5- 10	2,5- 10

Dado que el catalizador empleado en este estudio posee un comportamiento redox, tal y como se ha visto en los apartados II. 1. 2 y II. 1. 3, el modo en el que se alimente el hidrógeno y el oxígeno puede provocar grandes variaciones en la distribución de productos. Con el fin de valorar dicho efecto, se han examinado diferentes configuraciones en el reactor de lecho fluidizado (Figura II. 6):

- Reactor de lecho fluidizado convencional
- RLFDZ: alimentando O₂ + C₆H₆ a mitad de lecho y N₂ + H₂ por la parte inferior
- RLFDZ: alimentando H₂ + C₆H₆ a mitad de lecho y N₂ + O₂ por la parte inferior.

II. 4. 1. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COQUE

Antes de comenzar con el estudio de la oxidación selectiva de benceno a fenol en fase gas se comprobó si en el reactor de lecho fluidizado existía desactivación del catalizador por formación de residuos carbonosos (coque), aspecto previamente observado en un reactor de lecho fijo por otros autores. Así, Ehrich y cols. (2002) encontraron que entre un 5 y un 8 % del benceno alimentado se transforma en coque ($t=3$ h), y que si la temperatura se eleva por encima de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ dicha formación aumenta ocasionando una rápida disminución de la conversión de benceno.

En la Figura II. 15 se muestran la evolución de la conversión de benceno y el rendimiento a fenol con el tiempo. En ella se puede observar que la conversión apenas varía con el tiempo, lo que indica que no existe desactivación del catalizador por formación de coque.

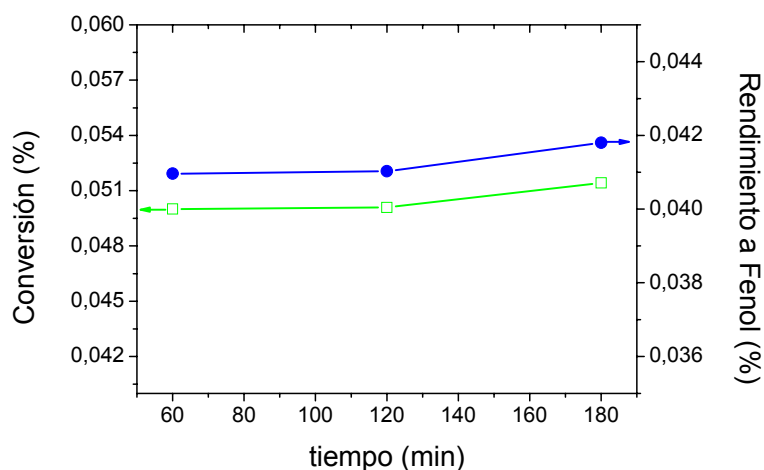


Figura II. 15. Evolución de la conversión de benceno y la selectividad a fenol con el tiempo en un RLF con coalimentación. Condiciones de operación: $W_{\text{cat}}=20$ g; $T^{\text{a}}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$; % $\text{O}_2=5$; % $\text{H}_2=5$; % $\text{C}_6\text{H}_6=10$; N_2 para balancear; $u_r=3$.

Asimismo, se tomó una muestra de catalizador, tras haber sido sometido a reacción (80% N_2 , 5% O_2 , 5% H_2 , 10% C_6H_6 , $T^{\text{a}}=180\text{ }^{\circ}\text{C}$), y se puso en contacto con aire a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. El análisis de los gases de salida mostró una concentración de

CO_x, prácticamente nula y, por tanto, se puede decir que la formación de coque casi inexistente (rendimiento a coque menor del 1·10⁻⁶ %).

II. 4. 2. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE REACTIVOS

El efecto que la presión parcial de los distintos reactivos va a tener sobre el resultado final está directamente relacionado con el estado de oxidación del catalizador, factor fundamental en toda reacción que transcurre a través de un mecanismo tipo redox, ya que la distribución final de productos puede verse alterada con el estado de oxidación del sólido. Al aumentar la concentración de benceno para la misma concentración de H₂ y O₂, el catalizador tendrá un grado de oxidación menor. Por otro lado, cuando aumenta la cantidad de oxígeno para una misma concentración de benceno e H₂ el catalizador tendrá, en el estado estacionario, un grado de oxidación mayor, y será menor si se mantiene constante la concentración de benceno y O₂ y se aumenta la de H₂.

II. 4. 2. 1. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE BENCENO

Para determinar la influencia de la presión parcial de benceno se han desarrollado una serie de experimentos, en reactor de lecho fluidizado con coalimentación, en los que se ha variado su concentración desde 5% hasta 15 % manteniendo constante tanto el flujo como la relación de H₂/O₂, la temperatura, y velocidad relativa. En la Figura II. 16 se representa la influencia de la presión parcial de benceno sobre la conversión y la selectividad a los principales productos de reacción. En ella se puede observar que tanto la conversión de benceno como la selectividad a fenol aumentan linealmente (a expensas de una disminución en la selectividad a ciclohexano) hasta alcanzar un óptimo tanto en conversión como en la selectividad a fenol, mientras que la selectividad a ciclohexanona y CO_x se mantienen aproximadamente constante. Los resultados obtenidos se encuentran en concordancia con los observados por Kitano y cols., (1994), que encontraron que este óptimo se consigue cuando la

cantidad de hidrocarburo es el doble que la de oxígeno e hidrógeno, es decir, cuando la relación $C_6H_6: H_2: O_2$ es 2: 1: 1. El hecho de que la selectividad a ciclohexano aumente con la presión parcial de benceno es algo lógico, y se encuentra directamente relacionado con el estado de oxidación del catalizador, puesto que altas concentraciones de benceno disminuyen el estado de oxidación del catalizador.

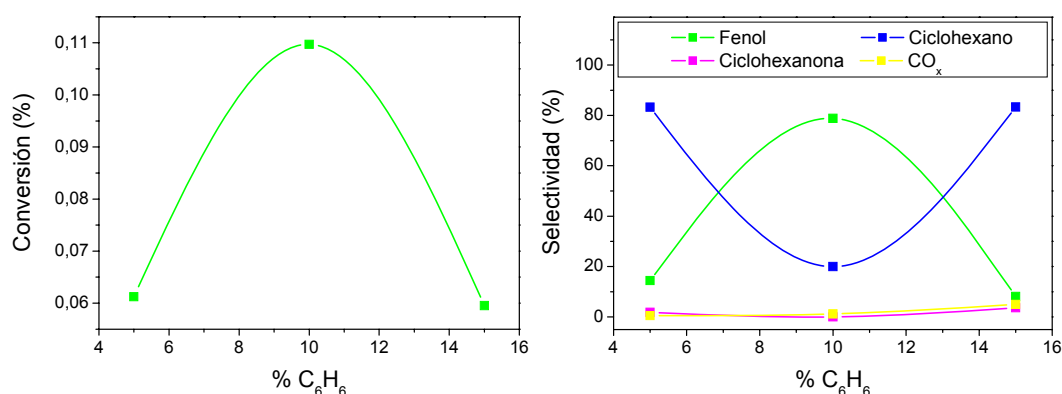


Figura II. 16. Influencia del % C_6H_6 alimentado sobre la conversión de benceno y la selectividad a los principales productos de reacción en un RLF con coalimentación. Condiciones de operación: $t = 60$ min; $W_{cat} = 20$ g; $T^a = 180$ °C; % $O_2 = 5$; % $H_2 = 5$; diferentes % de C_6H_6 y N_2 para balancear; $u_r = 3$.

II. 4. 2. 2. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE LOS REACTIVOS GASEOSOS (H_2 Y O_2)

Cabe esperar que en la oxidación selectiva de benceno a fenol la relación O_2/H_2 sea determinante, ya que afectará al estado de oxidación del catalizador. De acuerdo con los resultados obtenidos por Suknev y cols. (2000), la máxima actividad y selectividad a fenol se consigue cuando la relación molar $H_2:O_2 = 1$ puesto que proporciona condiciones suaves de reacción, requeridas para llevar a cabo la oxidación de benceno a fenol (apartado II. 1. 3). Es por ello que se ha mantenido dicha relación en este estudio. En la Figura II. 17 se representa la evolución de la variación de la conversión de benceno y las selectividades a los principales productos de reacción con el porcentaje de H_2 y O_2 alimentado

(manteniendo la relación $H_2:O_2 = 1$). En ella se observa que la conversión de benceno disminuye con el aumento del porcentaje de reactivos gaseosos en la alimentación. En cuanto a las selectividades, se advierte que la selectividad a fenol disminuye en el mismo sentido que la conversión, mientras que la selectividad a ciclohexano y CO_x aumenta. Esta consecuencia es lógica, puesto que si se mantiene constante la concentración de benceno alimentada, y se aumenta tanto la concentración de H_2 como la de O_2 no sólo facilita la formación del fenol, sino que también impulsa la formación de productos secundarios como son el ciclohexano, CO_x y agua.

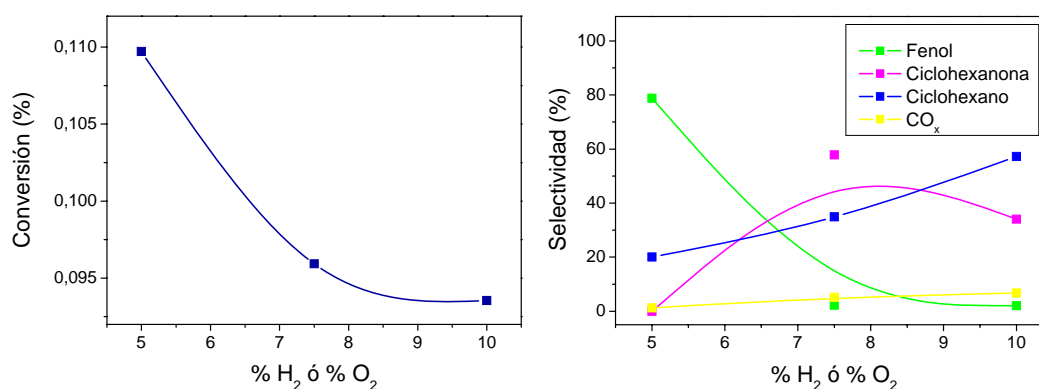


Figura II. 17. Evolución de la conversión de benceno y las selectividades a los principales productos de reacción vs. % de reactivos gaseosos alimentados en un reactor de lecho fluidizado con coalimentación. Condiciones de operación: $t = 60$ min; $W_{cat} = 20$ g; $T^a = 180$ °C; $O_2/H_2 = 1$; % $C_6H_6 = 10$; N_2 para balancear; $u_r = 3$.

II. 4. 3. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En la Figura II. 18 se representa la influencia de la temperatura sobre la conversión de benceno y las selectividades a los principales productos de reacción, a un mismo tiempo de reacción ($t = 60$ min). Mientras que en otros trabajos (Ehrich y cols., 2002) observan una disminución de la conversión con el aumento de temperatura provocado por la desactivación del catalizador debida a la formación de residuos carbonosos, en este trabajo se advierte el efecto

contrario puesto que con el reactor de lecho fluidizado se ha logrado evitar dicha desactivación. A partir de los resultados obtenidos se puede apreciar en el intervalo de temperaturas estudiado la existencia de dos zonas claramente diferenciadas. La primera de ellas corresponde al rango de temperaturas comprendido entre 80 y 200 °C, donde se observa que la conversión permanece aproximadamente constante con la temperatura, mientras en la segunda de ellas, entre 200 y 240 °C, se advierte un aumento importante de la conversión con la temperatura. En cuanto a la selectividad a fenol se percibe que ésta permanece aproximadamente constante con la temperatura, mientras ésta sea menor de 180-200 °C, punto a partir del cual un aumento en la temperatura provoca la disminución de la selectividad a fenol. Dicha tendencia puede deberse tanto a la oxidación del benceno como a la oxidación total del fenol a CO_x que, de acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura II. 17, se encontrará más marcada a altas concentraciones de H_2/O_2 . Kitano y cols. (1991) proponen que la razón por la que la selectividad a fenol se mantiene prácticamente constante hasta alrededor de los 180 °C podría estar relacionada con la temperatura de descomposición del peróxido de hidrógeno (151 °C).

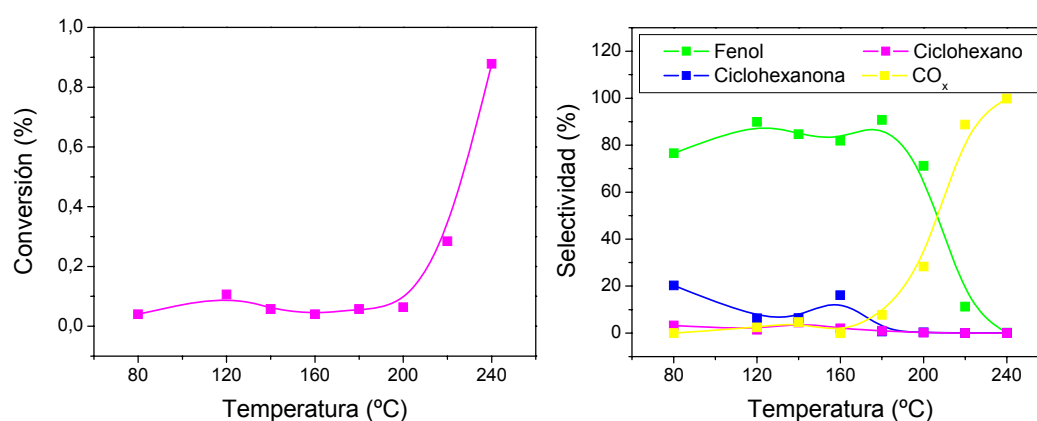


Figura II. 18. Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de benceno y las selectividades a los principales productos de reacción vs en un reactor de lecho fluidizado con coalimentación. Condiciones de operación: $t = 60$ min; $W_{\text{cat}} = 20$ g; diferentes temperaturas; % $\text{O}_2 = 5\%$; % $\text{H}_2 = 5\%$; % $\text{C}_6\text{H}_6 = 10\%$; N_2 para balancear; $u_r = 3$.

II. 4. 4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD RELATIVA

La velocidad relativa del gas es una variable muy importante cuando se trabaja con lechos fluidizados, ya que marcará el régimen de fluidización (desde agregativo hasta transporte) dentro del reactor. En algunos casos será aconsejable trabajar a velocidades próximas a la de mínima fluidización, mientras que en otros casos será necesario el uso de velocidades mucho mayores. El límite estará impuesto por la velocidad de arrastre de las partículas. La velocidad relativa del gas en el interior del lecho ($u_r=u/u_{mf}$), para un valor W/F , queda marcada por la relación altura/diámetro del reactor y por la velocidad de mínima fluidización del catalizador.

En la Figura II. 19 se muestra la evolución de la conversión de benceno y selectividades a los principales productos de reacción con la velocidad relativa ($u_r=u/u_{mf}$).

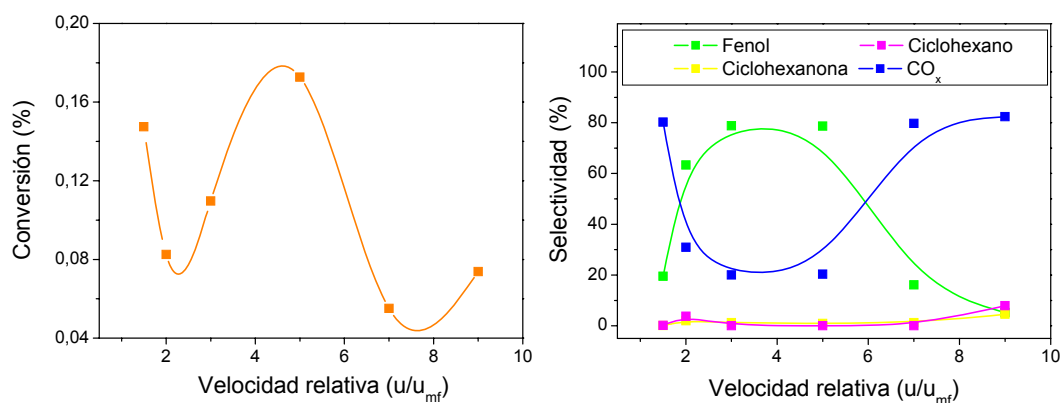


Figura II. 19. Influencia de la velocidad relativa sobre la conversión de benceno y de la selectividad a los principales productos de reacción en un RLF con coalimentación. Condiciones de operación: $t = 60$ min; $W_{cat} = 20$ g; $T^a = 180$ °C; %O₂ = 5; %H₂ = 5; % C₆H₆ = 10 y N₂ para balancear; diferentes u_r .

En ella (Figura II. 19) se observa la existencia de un óptimo tanto en conversión como en selectividad a fenol para una velocidad relativa entre 3 y 5. Asimismo se advierte que, cuando nos encontramos por encima o por debajo de

ese rango, la conversión y la selectividad a fenol disminuyen bruscamente, con un aumento importante de la selectividad a CO_x. Esto podría deberse a que, a bajas velocidades el tiempo de residencia es tan alto que da lugar a altas conversiones, debidas principalmente a la combustión tanto del reactivo como del producto deseado (Figura II. 4), mientras que a velocidades muy altas se produce la retromezcla, lo que disminuiría la selectividad a fenol y la conversión. Dicho efecto podría estar también ocasionado por un menor tiempo espacial.

II. 4. 5. EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN DE RLFDZ

Una vez realizado el estudio de las diferentes variables de operación, y debido a que se observó una elevada influencia de la concentración de H₂ y O₂, se plantearon diversas configuraciones del modo de alimentación de los reactivos en el reactor de lecho fluidizado, introduciendo en este apartado la configuración de reactor de lecho fluidizado de dos zonas. A continuación se describen las diferentes configuraciones utilizadas.

Configuración 1

Se trata de la configuración convencional del reactor de lecho fluidizado (RLF), que se ha utilizado hasta ahora en este trabajo. En ella todos los reactivos se coalimentan en la parte inferior a través de la placa distribuidora, creando de este modo una única zona.

Configuración 2

Esta configuración se corresponde con la utilizada habitualmente en el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), donde la mezcla oxígeno diluido en inertes se alimenta por la parte inferior del reactor, mientras que el hidrocarburo, junto con el H₂, se introduce en un punto intermedio del lecho. En la zona inferior del reactor gran parte del oxígeno alimentado se consume al

reaccionar con el catalizador reducido, mientras en la zona superior tiene lugar la reacción química deseada. La circulación de sólido entre ambas zonas ocasiona la progresiva estabilización del sistema, alcanzándose finalmente el estado estacionario.

Configuración 3

Ha quedado demostrado que la presencia del H_2 es imprescindible para asegurar elevadas selectividades a fenol (Suknev y cols., 2000). Por otra parte se ha observado que las concentraciones de hidrógeno y oxígeno juegan un papel muy importante en la distribución final de productos. En consecuencia se decidió estudiar la alimentación del hidrocarburo con O_2 en la parte intermedia del reactor y la alimentación de una mezcla reductora en la parte inferior.

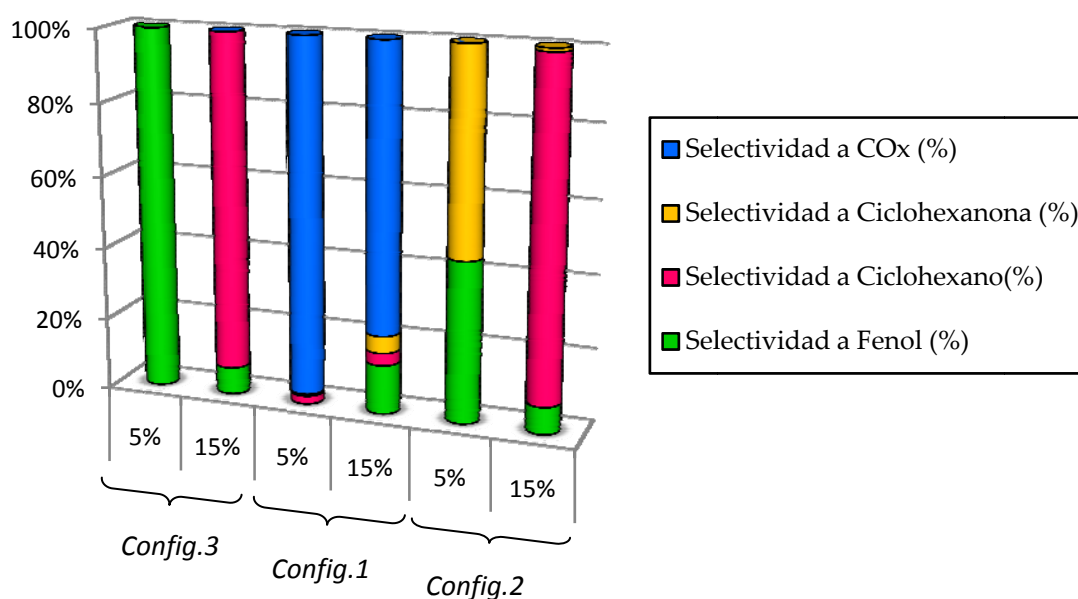


Figura II. 20. Comparación de las diferentes configuraciones de reactor de lecho fluidizado. Condiciones de operación: $t = 60$ min; $W_{cat} = 20$ g; $T^a = 180$ °C; % $O_2 = 5$; % $H_2 = 5$ y N_2 para balancear. Configuración 1: $u_r = 3$; Configuración 2 y 3: u_r (zona inferior) = 1,5; u_r (zona superior) = 3.

En la Figura II. 20 se representa la selectividad a los diferentes productos de reacción en función del tipo de configuración de alimentación utilizada para

diferentes concentraciones de benceno, manteniendo en todos los casos las mismas concentraciones de hidrógeno y oxígeno. En ella se advierte que el RLFZ proporciona drásticas mejoras en la selectividad a fenol, evitando la formación de CO_x . Se puede observar que los resultados obtenidos concuerdan claramente con el esquema de reacción presentado en la Figura II. 4, así como con los obtenidos por Itoh y cols., (2003), quienes también obtuvieron una buena selectividad al separar los flujos de oxígeno e hidrógeno mediante una membrana. En el caso de la configuración 1 (RLF) se obtiene una gran selectividad a CO_x , mayor cuanto menor es la concentración de benceno. Con respecto a la configuración 2 y 3 se advierte que un exceso de benceno ocasiona elevadas selectividades a ciclohexano, mientras que para bajas concentraciones de reactivo (5% benceno), se observa una elevada influencia tanto del modo de alimentación como del estado de oxidación del catalizador. En la configuración 2, cuando se alimenta el hidrógeno junto con el benceno y la mezcla oxidante por la parte inferior, se genera tanto fenol como ciclohexanona, en cambio con la configuración 3, donde se alimenta el oxígeno junto con el benceno a mitad de lecho y la mezcla reductora en la zona inferior, se obtiene prácticamente como único producto fenol. Esto podría explicarse a partir de la hipótesis de que la etapa limitante es la oxidación del catalizador, lo que concordaría con los resultados obtenidos a través de XPS (apartado II. 3. 2. 3) y del análisis en termobalanza (apartado II. 3. 2. 7), en los que se ha observado que pese a que el catalizador es sometido a oxidación, ésta no llega a producirse completamente. De este modo, si el catalizador posee una alta cantidad de hidrógeno disociado, pero la proporción de oxígeno sobre su superficie no es elevada, el número de especies OH que se formen no será muy grande, limitando la formación de fenol. A consecuencia de esto, los átomos de hidrógeno que se encuentren en exceso, podrían dar lugar a reacciones paralelas de hidrogenación.

No obstante, la conversión obtenida en las dos configuraciones de RLFDZ es ligeramente menor que la obtenida en el RLF convencional (del orden de 0,07 % en RLFDZ y 0,1 % en RLF convencional).

Por tanto, y como conclusión a este apartado, a partir de los resultados se puede decir que dependiendo de la configuración del reactor es posible modular la selectividad, favoreciendo la obtención de uno u otro producto.

II. 4. 6. SEGURIDAD DEL SISTEMA

El hecho de que se trabaje con gases inflamables podría originar condiciones de explosión si la mezcla de gases (hidrógeno-oxígeno) se coalimenta y se encuentra dentro de los límites de inflamabilidad, más aún cuando la temperatura de operación en el de medio de reacción está en torno a los 200 °C. En principio, esta idea puede parecer arriesgada, ya que la presencia dentro del mismo reactor de oxígeno e hidrógeno no es algo convencional, sin embargo, hay que tener en cuenta que los lechos fluidos actúan como inhibidores de llama.

En la Tabla II. 7 se recogen los límites de inflamabilidad para mezclas de hidrogeno en aire y oxígeno a temperatura ambiente y presión atmosférica (Zabetakis, 1965).

Tabla II. 7. Límites de inflamabilidad de mezclas de hidrógeno en varios oxidantes a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Oxidante	Inferior (L. I. I, %)	Superior (L. S. I, %)
<i>Oxígeno</i>	4	95
<i>Aire</i>	4	75

En la Figura II. 21, se presentan las curvas de inflamabilidad, determinadas por varios autores para diferentes mezclas de hidrógeno, entre ellas, mezclas hidrógeno-oxígeno-nitrógeno. Un análisis de las condiciones de operación empleadas a lo largo de este trabajo desvela que alguna de éstas (señaladas por ★ en la Figura II. 21) se encuentran dentro de los límites de inflamabilidad. Ello supone que en aquellos experimentos en que se premezclan todos los reactivos antes de entrar al reactor (RLF convencional) se está generando una mezcla potencialmente explosiva.

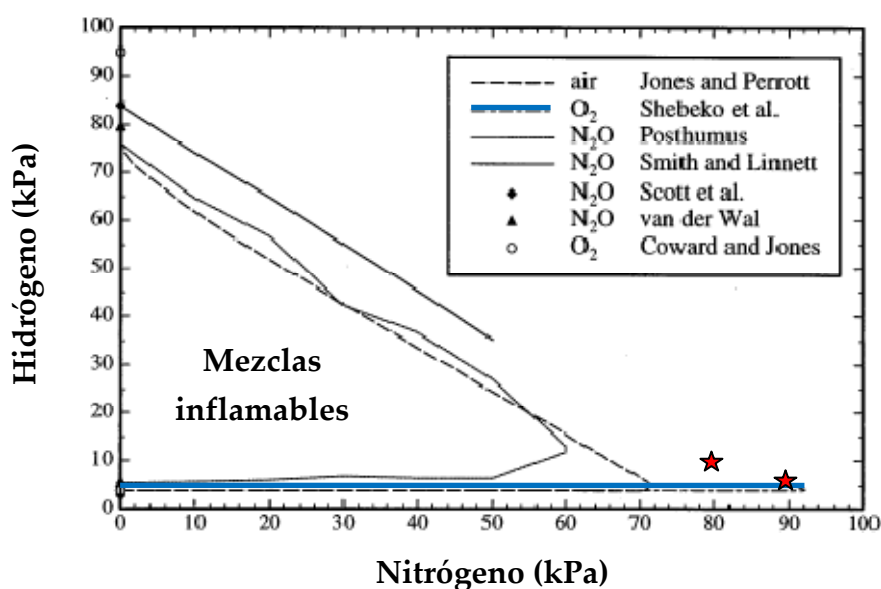


Figura II. 21. Límites de inflamabilidad para diversas mezclas de hidrógeno (Pfahl y cols., 2001). Condiciones de operación: $P = 1 \text{ atm}$; $T^a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la utilización de RLFZ permite la alimentación de corrientes con concentraciones mayores que las habituales cuando se trabaja en condiciones de coalimentación de reactivos sin renunciar ni a la seguridad ni a la selectividad del sistema.

II. 5. BIBLIOGRAFÍA

Bond G. C., Tahir F., Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity // *Appl. Catal.* - 1991. - Vol. 71. - págs. 1-31.

Bond G. C., Pérez Zurita S., Flamerz P. J., Gellings P. J., Bosch H., Van Ommen J. C., Kip B. J., Structure and reactivity of titania-supported oxides. Part 1: vanadium oxide on titania in the sub- and super-monolayer regions // *Appl. Catal. A: General.* - 1986. - Vol. 22. - págs. 361- 378.

Centi G., Perathoner S., One-step H₂O₂ and phenol syntheses: Examples of challenges for new sustainable selective oxidation process // *Catal. Today*, - 2009. - Vol. 143. - págs. 145- 150.

Chammingkwan P., Hoeldrerich W. F., Mongkhonsi T., Kanchanawanichakul P., Hydroxylation of benzene over TS- PQ catalyst // *Appl. Catal. A: General.* - 2009. - Vol. 352. - págs. 1- 9.

Chen J., Gao S., Xu J., Direct hydroxylation of benzene to phenol over a new vanadium-substituted phosphomolybdate as a solid catalyst // *Catal. Commun.*, - 2008. - Vol. 9. - págs. 728- 733.

Coward H. F., Jones G. W., Limits of flammability of gases and vapors // *Bulletin 503, Bureau of Mines*, - 1952.

Ehrich H., Berndt H., Pohl M-M., Jähnisch K., Baerns M., Oxidation of benzene to phenol on supported Pt-VO_x and Pd-VO_x catalysts // *Appl. Catal. A: General.* - 2002. - Vol. 230. - págs. 271- 280.

Hafele M., Reitzmann A., Ropelt D., Emig G., Hydroxylation of benzene with nitorus oxide on H-Ga-ZSM5 zeolite // *Appl. Catal. A: General.* - 1997. - Vol. 150. - págs. 153- 164.

Hamada M., Niwa H., Oguri M., Miyake T., Process for producing phenols // *Patente EE. UU.*, 5 426 245,. - 1993b.

Hamada M., Sasaki Y., Mitake T., A method for manufacturing a phenol // *Patente japonesa*, 5-4935,. - 1993a.

Hideyki N., Mitiyki N., Motohiro K., A method of hydroxylation of aromatic compounds // *Patente japonesa*, 6-256241,. - 1994.

- Ito S., Yamasaki T., Okada H., Okno S., Sasaki K.,** Oxidation of Benzene to phenols with molecular oxygen promoted by copper (I) chloride // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* - 1988. - págs. 285-293.
- Itoh N., Niwa S., Mizukami F., Inoue T., Igarashi A., Namba T.,** Catalytic palladium membrane for reductive oxidation of benzene to phenol // *Catal. Commun.,* - 2003. - Vol. 4. - págs. 243- 246.
- Ivanov A. A. Chernyavsky V. S., Gross M. J., Kharitonov A. S., Uriarte A. K., Panov G. I.,** Kinetics of benzene to pheno oxidation over Fe-ZSM-5 catalyst // *Appl. Catal. A: General,* - 2003. - Vol. 249. - págs. 327- 343.
- Jones G. W., Perrott B. St. J.,** Oxygen Required for the Propagation of Hydrogen, Carbon Monoxide, and Methane Flames // *Ind. Eng. Chem.,* - 1927. - Vol. 19. - págs. 985- 989.
- Jordan W., Van Barneveld H., Gerlich O., Kleine-Boymann M.,** Phenol. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* - Weinheim : Wiley-VCH. 6^a Edition, 1992. - Vol. A 19 : págs. 299- 312.
- Kitano T., Nakai T., Nitta M., Mori M., Ito S., Sasaki K.,** Gas phase oxidation of benzene to phenol under the simultaneous feeding of hydrogen and oxygen. III. Catalyst prepared from Cu(II) phosphate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* - 1994. - Vol. 67. - págs. 2850- 2855.
- Kitano T., Wani T., Ohnishi T., Lin-Fen J., Kuroda Y., Kunai A., Sasaki K.,** Gas phase oxidation of benzene to phenol using Pd-Cu composite catalysts. Effect of temperature, feeding gas and catalyst composition // *Catal. Lett.,* - 1991. - Vol. 11. - págs. 11- 18.
- Kunai A., Kitano T., Kuroda Y., Li-Fen J., Sasaki K.,** Pd/SiO₂ catalyst for oxidation of benzene to phenol // *Catal. Lett.,* - 1990. - Vol. 4. - págs. 139-144.
- Kuznetsova N. I., Kuznetsova L. I.,** Hydrocarbon oxidation with a oxygen-hydrogen mixture: catalytic systems based on the interaction fo platinum or palladium with a heteropoly compound // *Kinet. Catal.,* - 2009. - Vol. 50. - págs. 5- 14.
- Miyake T., Hamda M., Sasaki Y., Ogur M.,** Direct synthesis of phenol by hydroxylation of benzene with oxygen and hydrogen // *Appl. Catal. A: General.* - 1995. - Vol. 131. - págs. 33- 34.

Molinari R., Poerio T., Argurio P., One- step production of phenol by selective oxidation of benzene in a biphasic system // *Catal. Today*,. - 2006. - Vol. 118. - págs. 52- 56.

Nieto J. M. L., Soler J., Concepcion P., Herguido J., Menendez M., Santamaria J., Oxidative dehydrogenation of alkanes over V-based catalysts: Influence of redox properties on catalytic performance. - 1999. - Vol. 185. - págs. 324- 332 .

Niwa S., Eswaramoorthy M., Fair J., Raj A., Itoh N., Shoji H., Namba T., Mizukami F., A one-step conversion of benzene to phenol with a palladium membrane // *Science*. - 2002. - Vol. 295. - págs. 105- 107.

Passoni L. C., Cruz A. T., Schuchardt U., Direct selective oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen in the presence of palladium and heteropolyacids // *J. Mol. Catal. A: Chemical*,. - 1997. - Vol. 120. - págs. 117- 123.

Pfahl U. J., Ross M. C., Shepherd, J. E., Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H₂ – CH₄ – NH₃ – N₂O – O₂ – N₂ mixtures // *Combustion and Flame*. - 2001. - Vol. 123. - págs. 140– 158.

Posthumus K., On explosion regions of gas mixtures, in which one or two of the gases are endothermic // *Rec. Trav. Chim.*,. - 1930. - Vol. 49. - págs. 309- 347.

Remias J. E., Pavlosky T. A., Sen A., Catalytic hydroxylation of benzene and cyclohexane using in situ generated hydrogen peroxide: new mechanistic insights and comparison with hydrogen peroxide added directly // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. - 2003. - Vol. 203. - págs. 179- 192.

Roozeboom F., Mittelmeijer-Hazeleger M. C., Moulijn J. A., Medema J., De Beer V. H. H., Gellings P. J., Vanadium-oxide monolayer catalysts.3. A raman-spectroscopic and temperature-programmed reduction study of monolayer and crystal-type vanadia on various supports // *J. Phys. Chem.*,. - 1980. - Vol. 84. - págs. 2783- 2791.

Scott F. E., Van Dolah R. W., Zabetakis M. G., The flammability characteristics of the system H₂–NO–N₂O–air // *Sixth Symp. (Intl) Combustion*,. - 1957. - págs. 540– 545.

Shebeko Y. N., Tsarichenko S. G., Korolchenko A. Y., Trunev A.V., Navzenya V.Y., Papkov S.N., Zaitzev A. A., Burning Velocities and Flammability Limits

of Gaseous Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures // *Combust. Flame*, . - 1995. - Vol. 102. - págs. 427- 437.

Smith S., Linnett J. W., The upper limits of inflammability of hydrogen–air and hydrogen–nitrous oxide mixtures // *J. Chem. Soc.*, - 1953. - págs. 37- 43.

Suknev A. P., Goncharov V. B., Zaikovskii V. I., Belyi A. S., Kuznetsova N. I., Likholobov V. A., Balzhinimaev B. S., Structure of ultra disperse Pt powders and their performance in the partial oxidation of C-H bonds by molecular oxygen // *Atud. Surf. Sci. Catal.*, - 2000. - Vol. 130. - págs. 2297- 2301.

Tatsumi T., A method for manufacturing an aromatic hydroxy compound // *Patente japonesa*, 5-320082,. - 1993.

Van der Wal M. J., Explosive and nonexplosive reactions between nitrogen oxides and flammable gases // *Rec. Trav. Chim.*, - 1934. - Vol. 53. - págs. 97- 117.

Zhang W. Z., Wang J., Tanev P. T., Pinnaviaia T. J., Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas// *J. Chem. Soc. Chem. Comun.*, - 1996. - pág. 979-980.

III

AROMATIZACIÓN DE METANO

III. 1. INTRODUCCIÓN	73
III. 1. 1. Principal Producto de Reacción:	
El Benceno	74
III. 1. 2. Catalizador utilizado	75
III. 1. 3. Mecanismo de Reacción	76
III. 1. 4. Objetivo	78
III. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL	79
III. 2. 1. Tipos de Reactores	79
III. 2. 2. Procedimiento Experimental	82
III. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	83
III. 3. 1. Síntesis del Catalizador	83
III. 3. 2. Caracterización del Catalizador	85
III. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	94
III. 4. 1. Comparación de Reactor de Lecho Fijo y Reactor de Lecho Fluidizado	94
III. 4. 2. Efecto de la Configuración de RLFDZ.....	97
III. 4. 3. Efecto del Tipo de Oxidante.....	99
III. 4. 4. Efecto de la Presión Parcial de Oxidante	102
III. 4. 5. Efecto de la Temperatura	106
III. 4. 6. Estudio del Efecto de la Velocidad Relativa	110
III. 4. 7. Estudio de Estabilidad	111
III. 4. 8. Comparación de los Resultados Obtenidos con otros Sistemas de Reacción	112
III. 5. BIBLIOGRAFÍA	114

III

AROMATIZACIÓN DE METANO

III. 1. INTRODUCCIÓN

La crisis energética deriva del agotamiento de las reservas de petróleo, cuyo precio aumenta y cuya producción podría ser insuficiente para cubrir la demanda. Por ello, actualmente, el gas natural (principalmente metano) constituye una de las fuentes de energía con mayor expansión en el mercado, ya que es un combustible alternativo menos contaminante frente a los derivados de petróleo usados normalmente, a la vez que es uno de los hidrocarburos más ligeros y simples, por lo que se perfila como una materia prima importante para la industria petroquímica. Tanto el nivel de reservas disponibles hasta el momento, como la legislación actual sobre emisiones gaseosas, han impulsado su consumo. En 2006 se estimó que la cantidad de gas natural almacenada en diversas regiones de la tierra alcanzaba los 181,46 trillones de metros cúbicos (Yao y cols., 2008). El principal inconveniente es que su transporte resulta muy caro, por lo que es deseable transformarlo en combustibles líquidos, que resultan más fácilmente transportables. En este sentido, una vía que ha despertado interés en los últimos años como procedimiento potencial para la llamada conversión “Gas- to- Liquid (GTL)” es la aromatización de metano. La

conversión directa de metano en productos aromáticos de alto valor añadido se presentó por primera vez en 1993 (Wang y cols., 1993; Hassan y cols., 2006). Desde entonces dicha reacción ha sido objeto de numerosos estudios que se han enfocado principalmente en el incremento de la estabilidad del catalizador, aumento de la actividad y mejora de la selectividad a benceno, como se muestra en la revisión realizada por Ismagilov y cols., 2008.

III. 1. 1. PRINCIPAL PRODUCTO DE REACCIÓN: EL BENCENO

Industrialmente, se obtiene mediante reformado catalítico o por craqueo del petróleo (gasolina de pirólisis) junto al tolueno y otros compuestos orgánicos ligeros. También se obtiene, en menor medida, por carbonización del carbón de hulla. La producción anual de benceno ha ido aumentando significativamente desde los años 50 del pasado siglo, siendo actualmente de 37 millones de toneladas al año, y se prevé que ésta continúe con un crecimiento anual del 3,8 %. Debido a este continuo incremento de la demanda y a la escasez de oferta, el precio del benceno ha ido aumentando y si normalmente era 1,7 veces el precio del petróleo, la tendencia actual es a ser el doble (Gentry, 2007).

En cuanto a sus aplicaciones (Figura III. 1), prácticamente el 50 % del benceno producido se emplea en la fabricación de etilbenceno (empleado en la obtención de estireno), alrededor de un 24 % se utiliza para la producción de cumeno (precursor del fenol), un 12 % para producir ciclohexano y el resto se emplea en la fabricación de anilina, clorobenceno y alquilbencenos . Otra de las posibles aplicaciones del benceno es la producción de la benzoquinona.

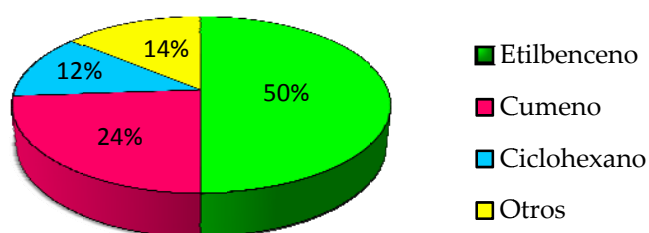


Figura III. 1. Principales aplicaciones del benceno.

III. 1. 2. CATALIZADOR UTILIZADO

Hasta la fecha se considera el catalizador Mo/HZSM-5 como uno de los más idóneos para la aromatización de metano, dado que es activo y selectivo a benceno, aunque sufre una severa desactivación por coque con el tiempo (Wang y cols., 1993; Xu y cols., 2003). La zeolita HZSM-5 es un excelente soporte para los catalizadores debido a su distribución uniforme de poros y elevada superficie específica. Además permite la utilización de los microporos como espacios de reacción y la fijación de los metales en su interior disminuyendo la sinterización de los mismos, y preservando así la actividad catalítica (si la carga de molibdeno en el catalizador es <8% en peso (Liu y cols., 2006a)). Asimismo, se ha determinado que la zeolita facilita la dispersión del molibdeno, aspecto clave en el desarrollo de la reacción de aromatización de metano (Ha y cols., 2002). El tamaño de poro de la zeolita HZSM-5 es de 5- 6 Å, similar al diámetro de la molécula de benceno, lo que explica que la zeolita HZSM-5 sea uno de los mejores soportes para ser utilizado en la aromatización del metano (Hassan y cols., 2006; Zhang y cols., 1998). Al mismo tiempo, las propiedades ácidas de la zeolita le confieren al catalizador un carácter bifuncional, actuando de este modo, la función metálica como responsable de la oligomerización del metano y la función ácida de la ciclación. Los principales inconvenientes son su bajo tamaño de partícula y resistencia mecánica, lo cual dificulta que sea utilizada en reactores de lecho fluidizado. Por ello, al igual que en otras aplicaciones

industriales de las zeolitas, ha sido necesario desarrollar previamente un tratamiento de aglomeración mediante el uso de una arcilla para proporcionar no sólo mayor tamaño, sino también mayor resistencia a la partícula. Sin embargo, la presencia de un aglomerante puede afectar a las propiedades ácidas de la zeolita, debido al intercambio iónico entre los cationes de la arcilla y los protones de la zeolita HZSM-5, la modificación de los precursores de coque y/o bloqueo de los canales durante el proceso de aglomeración (Dorado y cols., 2001). La bentonita es una arcilla estándar que se utiliza desde hace más de cincuenta años, a nivel industrial, como agente aglutinante en la producción de pellets (Kawatra y cols., 2002). Se pueden diferenciar varios tipos de especies de molibdeno en diferentes estados y varios entornos de coordinación en el catalizador de Mo/HZSM-5. El número de éstos sigue siendo todavía objeto de debate. Algunos investigadores como Liu y cols., (2006a y b) plantean la presencia de tres tipos de especies de molibdeno, mientras que otros como Li y cols. (2006) y Ma y cols. (2000) proponen solamente la existencia de sólo dos tipos de especies. No obstante, ambas tendencias coinciden en que hay una especie de molibdeno fácilmente reducible, y otra que sólo se reduce parcialmente durante la aromatización del metano. Por lo tanto, se propone la realización de una pre-reducción del catalizador con H₂ durante 6 h a 350 °C como vía para la transformación de la especie de molibdeno parcialmente reducida en una especie de molibdeno más reducida, consiguiendo de esta manera un catalizador más activo (Liu y cols., 2006a y b).

III. 1. 3. MECANISMO DE REACCIÓN

Se considera que la reacción se inicia con un periodo de inducción durante el cual el metano reduce al molibdeno formando Mo₂C y MoC_x. Varios autores como Hassan y cols. (2006), Li y cols. (2006) y Larachi y cols. (2002), Burns y cols. (2006) encontraron que estas especies de carburo de molibdeno son las responsables de la aromatización del metano, ya que actúan como

centros activos a lo largo del proceso. Como se muestra en el esquema de la reacción de la Figura III. 2, se propone que la formación de hidrocarburos C_2 da lugar a un producto primario (frecuentemente se considera el etileno como principal producto intermedio, aunque algunos autores proponen el acetileno Meriaudeau y cols., 2000) que, a continuación se convierte en benceno sobre los centros ácidos de la zeolita. Tras sucesivas alquilaciones del benceno, se forman un gran número de compuestos aromáticos como tolueno, xileno y naftaleno. En dichas reacciones se produce también la formación de coque, que origina la desactivación del catalizador con el tiempo.

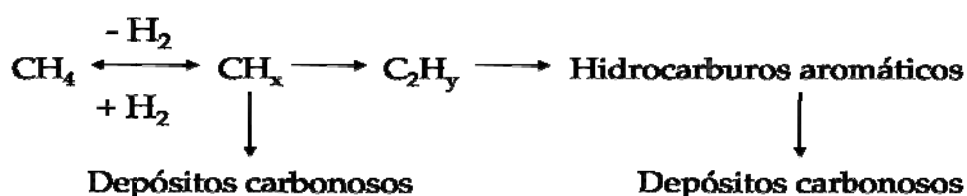


Figura III. 2. Esquema general del mecanismo de aromatización de metano.

Otros aspectos destacables de esta reacción son que generalmente se lleva a cabo a baja velocidad espacial y a elevadas temperaturas (700-900 °C), puesto que la conversión se encuentra limitada por el equilibrio, tal y como se muestra en la Figura III. 3, alcanzándose valores del 12,5 % a 700 °C.

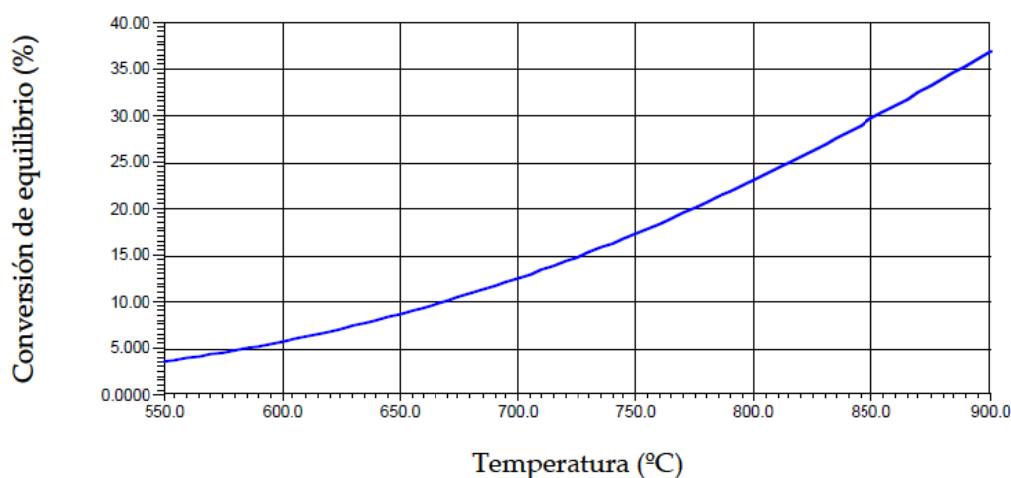


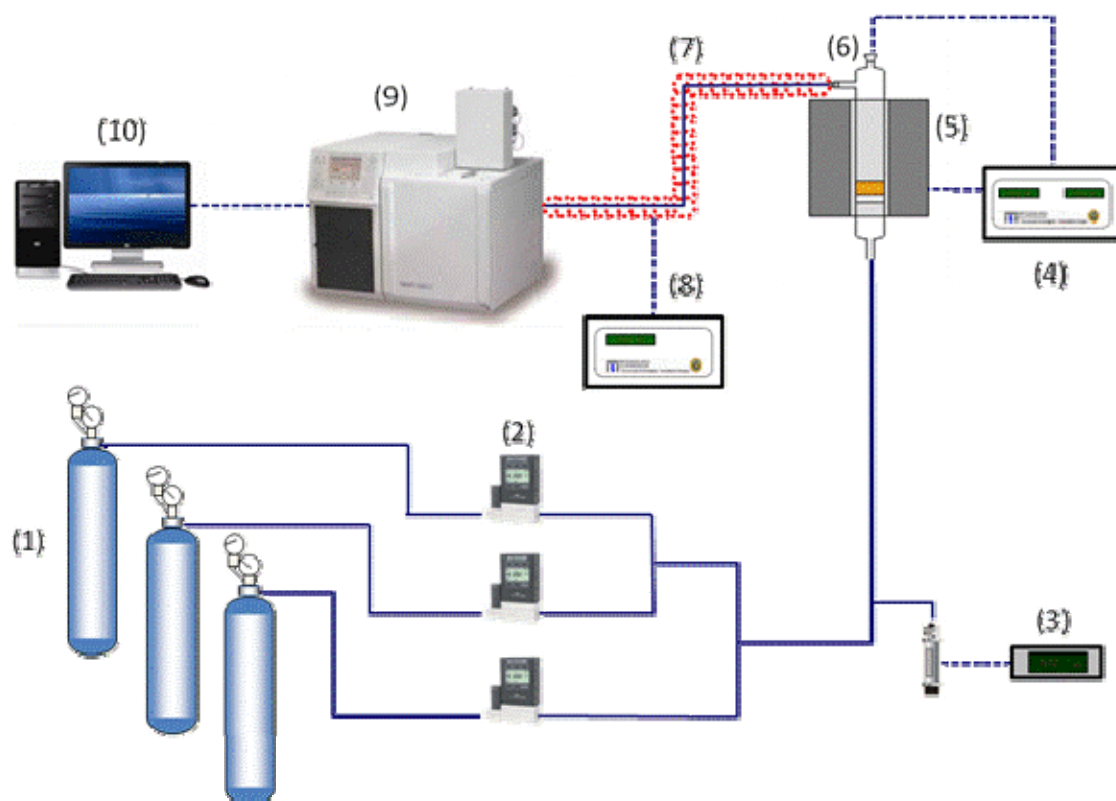
Figura III. 3. Evolución de la conversión de equilibrio con la temperatura para la reacción de aromatización de metano.

III. 1. 4. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es obtener un sistema continuo, en el cual se evite la desactivación del catalizador manteniéndose altas selectividades a benceno, tolueno y xileno (BTX). Para ello, en primer lugar, se debe sintetizar un catalizador con una buena resistencia mecánica así como con un tamaño de partícula adecuado para ser utilizado en reactores de lecho fluidizado. Posteriormente se estudia el efecto de la bentonita sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador de Mo/HZSM-5, así como sobre la conversión de metano y la selectividad a BTX. En segundo lugar se estudia el proceso de aromatización de metano tanto en un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF), como en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con diferentes configuraciones (RLFDZ).

III. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL

Los ensayos fluidodinámicos y de reacción se han realizado en el sistema experimental que se esquematiza en la Figura III. 4. Las características de los equipos que lo constituyen se encuentran descritas en el Apéndice B. Se han utilizado diferentes diseños de reactor que se detallan en el apartado III. 2. 1.



1.- Almacenamiento gases	6.- Reactor
2.- Medidor- controlador de flujo	7.- Resistencia eléctrica
3.- Medidor de presión	8.- Controlador de T ^a (resistencia)
4.- Controlador de T ^a (horno)	9.- Cromatógrafo de gases
5.- Horno	10.- Sistema de recogida de datos

Figura III. 4. Esquema del sistema experimental.

III. 2. 1. TIPOS DE REACTORES

En este apartado se describen los diferentes tipos de reactores utilizados, en función del estudio realizado, haciendo hincapié en las particularidades de cada uno, dado el novedoso diseño de alguno de ellos.

III. 2. 1. 1. REACTOR DE LECHO FIJO

El reactor de lecho fijo consiste en un tubo de cuarzo de 0,8 cm de diámetro interno y 31 cm de longitud, en cuyo interior se dispone el catalizador soportado por lana de vidrio (material inerte) que actúa como distribuidor de gases.

III. 2. 1. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

El reactor de lecho fluidizado constituye el elemento más destacado del sistema experimental utilizado. Los estudios fluidodinámico y de reacción de la aromatización de metano se han realizado en un reactor de lecho fluidizado de cuarzo 31 cm de longitud con una placa distribuidora de cuarzo sinterizado con poros de entre 40 y 90 μm . El diámetro de dichos reactores varía según el modelo (Figura III. 5). La alimentación de reactivos, cuando ha sido necesario (RLFDZ, Figura III. 5), se ha realizado mediante una sonda móvil de acero inoxidable (tubería de 1/16"), o de cuarzo en forma de "T" (Figura III. 6), según el caso, introducida por la parte superior del reactor. De esta forma, se crean dos zonas en el lecho con distinta atmósfera reactiva, en una de las cuales se producen reacciones de reducción y en la otra se producen reacciones de oxidación.

Como aspecto completamente novedoso en este trabajo, se han diseñado dos nuevos modelos de RLFDZ con variación de secciones: RLFDZ cónico y RLFDZ dos secciones (Figura III. 5). La existencia de dos zonas de dimensiones diferentes en el RLFDZ, proporciona un mayor control de los caudales y de las velocidades de circulación de los distintos flujos de las alimentaciones, con lo cual se dispone de un grado de libertad a la hora de determinar una velocidad de circulación compatible con la regeneración completa del catalizador. Ésta es una característica muy interesante en reacciones como la aromatización de metano, donde el caudal de oxidante necesario para regenerar es muy inferior

al caudal de hidrocarburo a tratar, dado que permite equilibrar los tiempos de contacto de los gases en el interior del reactor y además adecuar la velocidad del gas en cada zona para mantenerla dentro del rango de valores idóneos para la fluidización.

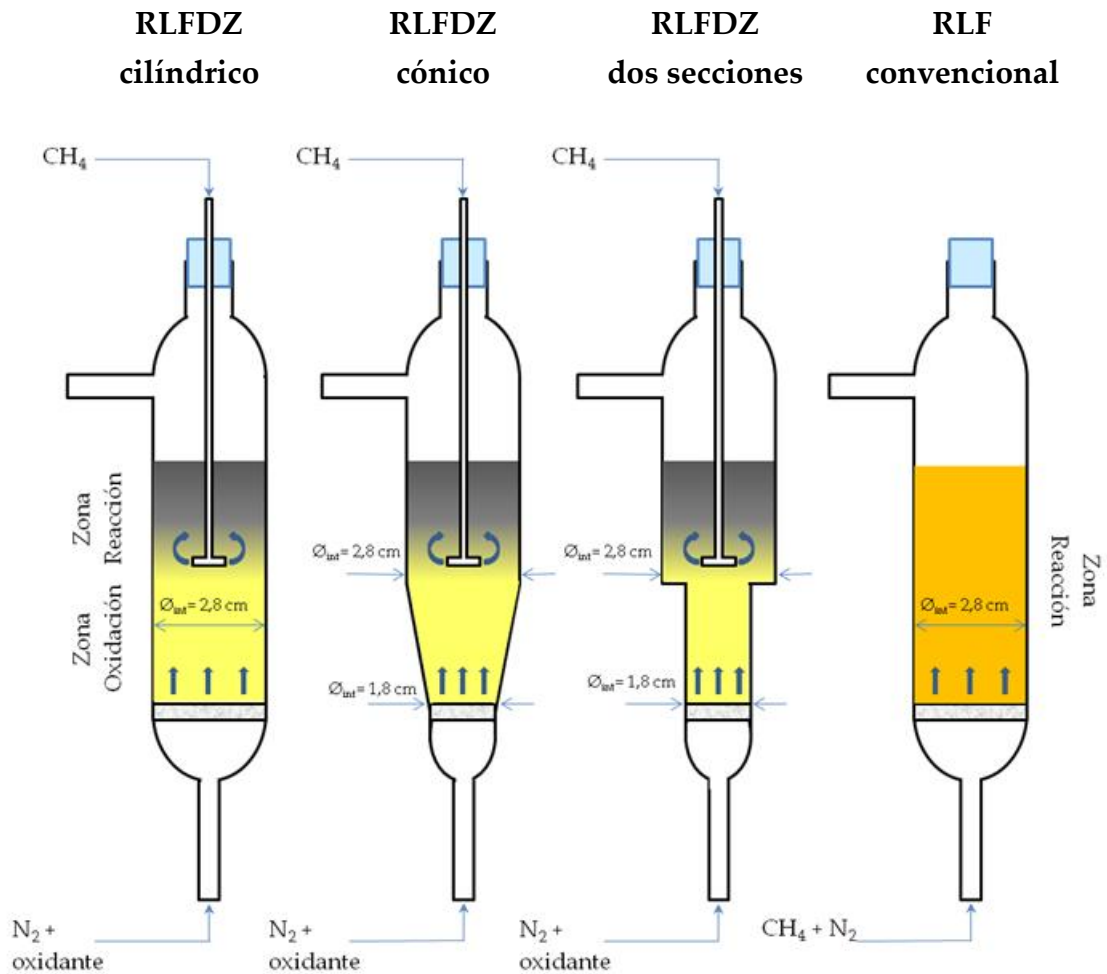


Figura III. 5. Diferentes configuraciones de reactor de lecho fluidizado empleadas en la aromatización de metano.

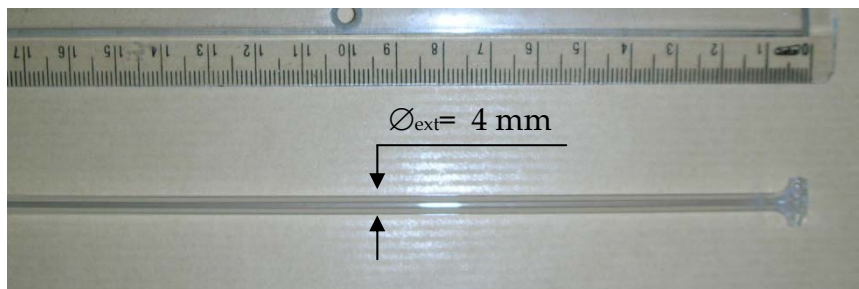


Figura III. 6. Imagen de las sonda de alimentación de cuarzo, en forma de "T".

III. 2. 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se describe a continuación la metodología experimental que se lleva a cabo a la hora de realizar los experimentos presentados en este capítulo.

En primer lugar se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada. A continuación, se procede al calentamiento en flujo de inerte hasta la temperatura de reacción con una rampa de, aproximadamente, 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura se comienza a alimentar los reactivos gaseosos (CH₄, N₂ y oxidante, en su caso) mediante controladores de flujo másico. La alimentación de reactivos a una altura intermedia del reactor, cuando es necesario, se realiza mediante sondas móviles de cuarzo introducidas por la parte superior del mismo. El control de temperatura se realiza mediante la introducción de un termopar de tipo K en el interior del lecho de catalizador. La tubería de salida del reactor se mantiene a temperaturas de aproximadamente 250 °C mediante resistencias eléctricas para evitar fenómenos de condensación.

El análisis de los productos de reacción y reactivos no convertidos se realiza mediante cromatografía de gases.

III. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Uno de los objetivos del presente trabajo es el desarrollo de un catalizador de alta actividad en la reacción de aromatización de metano y adecuado para ser utilizado en un reactor de lecho fluidizado, con lo cual debe poseer no sólo una buena resistencia mecánica sino también un tamaño de partícula adecuado para ser usado en dichos reactores. A continuación se describe en detalle tanto la secuencia de etapas utilizada en la síntesis del catalizador de Mo/HZSM-5/Bentonita como su caracterización.

III. 3. 1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

Todos los catalizadores sintetizados para el estudio de la aromatización de metano se prepararon en el laboratorio a partir de zeolita HZSM-5, que actúa como función ácida, molibdeno como fase activa y bentonita como aglomerante. Como precursor del metal se empleó $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Las características de todos los reactivos utilizados a lo largo del proceso de síntesis del catalizador de Mo/HZSM-5/Bentonita se encuentran descritas en el Apéndice C.

El método de preparación del catalizador está compuesto por 3 etapas: la aglomeración de la zeolita HZSM-5 con bentonita, intercambio iónico para recuperar la función ácida, y la incorporación de la función metálica. La primera y segunda etapas se llevaron a cabo de conformidad con el procedimiento descrito por Dorado y cols., 2001, mientras que la tercera etapa, que corresponde con la incorporación de molibdeno, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Liu y cols, 2006b.

En primer lugar la zeolita se calcina a 550 °C durante 15 h para obtener la forma protónica. Para el proceso de aglomeración, la bentonita se mezcla físicamente con la zeolita en las proporciones de 25, 35, 50 y 100 % en peso, y se suspende en agua a 60 °C durante 2 h, posteriormente la suspensión se seca a 120 °C toda la noche. A continuación se muele y tamiza hasta obtener un

tamaño de partícula entre 160 y 320 μm . Finalmente el material aglomerado se calcina en aire a 700 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 h (Figura III. 7).

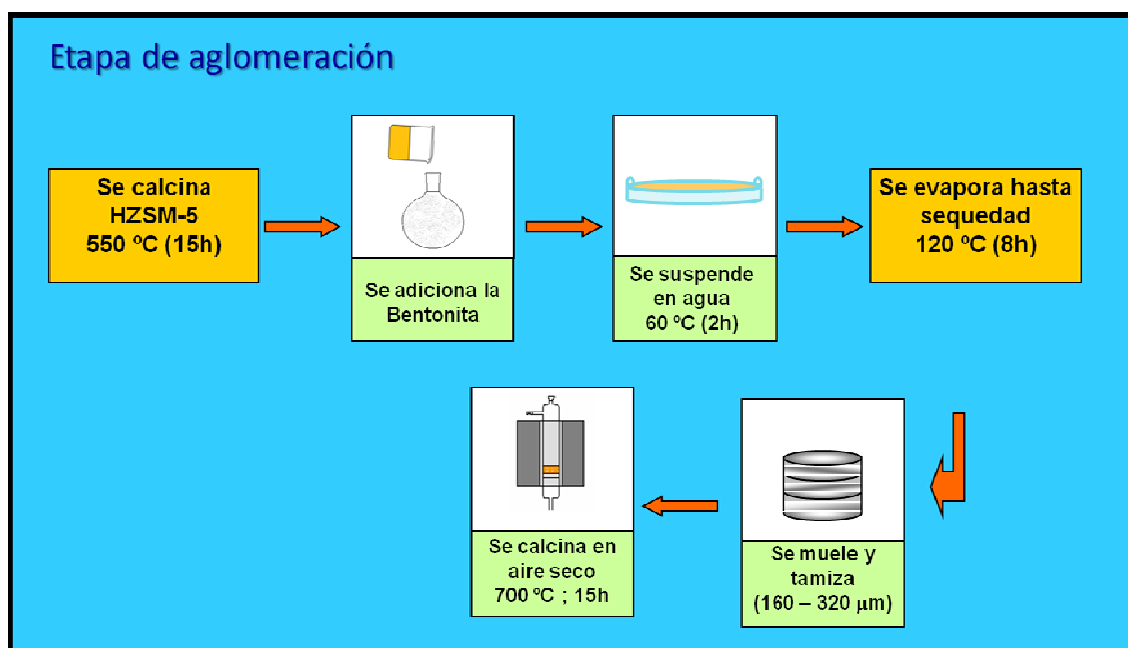


Figura III. 7. Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de Mo/HZSM-5/Bentonita. Etapa1: Aglomeración.

Una vez finalizado el proceso de aglomeración se continúa con una segunda etapa de intercambio iónico, para evitar una brusca disminución de las propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5, ocasionada por la neutralización de los centros ácidos de la zeolita con los cationes alcalinos de la arcilla durante el proceso de aglomeración (Dorado y cols., 2004; Fougerit y cols., 1994). Esta etapa consiste en un intercambio iónico con 35 mL/g de HCl 0,6 N bajo agitación a temperatura ambiente durante 2 h. Como etapa final se lleva a cabo la incorporación del metal siguiendo un método de impregnación incipiente como el descrito por Liu y cols., 2006b. En esta tercera etapa el soporte se impregna con una solución acuosa del precursor $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de modo que se adicione un 6% en peso de Mo. Posteriormente se seca a temperatura ambiente durante 12 h, a continuación se seca de nuevo a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h, y finalmente se calcina a 700 $^{\circ}\text{C}$ durante 6 h. En la Figura III. 8 se

muestra un diagrama de flujo del proceso perteneciente a la segunda y tercera etapa de síntesis: intercambio iónico e impregnación de la fase activa.

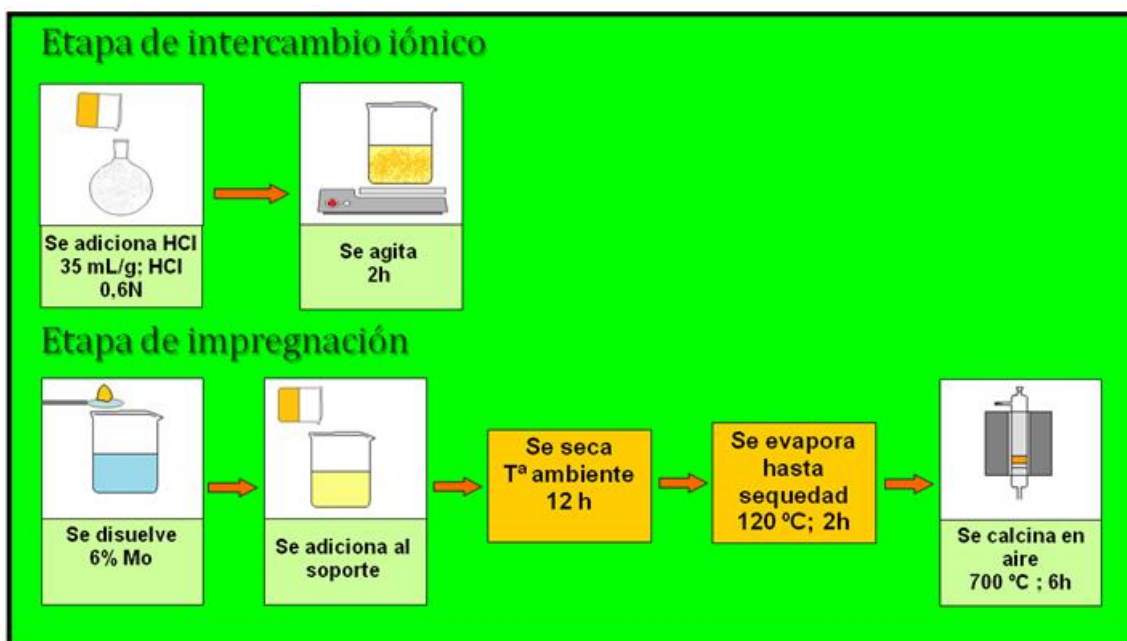


Figura III. 8. Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de Mo/HZSM-5/Bentonita. Etapa 2 y 3: Intercambio iónico e impregnación.

III. 3. 2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Con objeto de obtener información acerca de la influencia de la bentonita en las propiedades del catalizador sintetizado se han llevado a cabo diversos estudios mediante el uso de varias de técnicas de caracterización.

Las técnicas que se han empleado son adsorción de N_2 , difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químicos por espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y estudio fluidodinámico. Dichas técnicas, así como los equipos y dispositivos experimentales empleados, se encuentran descritas en el Apéndice A.

III. 3. 2. 1. ADSORCIÓN DE N₂.

Una de las posibilidades que se consideraron durante la síntesis del catalizador fue que se pudiera producir un bloqueo total o parcial de los canales de la zeolita. Para comprobarlo, se determinó el área superficial BET de los tres tipos de catalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de bentonita, así como de los materiales de partida empleados. Se encontró que el área superficial de la zeolita HZSM-5 y de la bentonita eran de 388 y 71 m²/g, respectivamente. Con la adición del aglomerante (bentonita) y de la especie activa (molibdeno) se observó una disminución del área superficial BET. Dichas medidas se muestra en la Tabla III. 1.

Tabla III. 1. Área superficial BET: teórica y experimental.

Muestra	Resultados		
	Área BET experimental (m ² /g)	Área BET teórica (m ² /g)	% Reducción del área BET teórica
<i>Bentonita</i>	71	----	----
<i>HZSM-5 (Si/Al=27)</i>	388	----	----
<i>Mo/75%HZSM-5/25%Bentonita</i>	186	308	40
<i>Mo/65%HZSM-5/35%Bentonita</i>	166	277	40
<i>Mo/50%HZSM-5/50%Bentonita</i>	159	229	30

* Todos los catalizadores poseen un 6% en peso de Mo, sobre el soporte.

Este fenómeno evidencia la existencia de un bloqueo parcial de los canales de la zeolita, ocasionado tanto por la adición de bentonita, como por la inserción de la especie activa en el interior de los canales de la zeolita. Los valores teóricos de área BET han sido calculados como la media ponderada de

las áreas de bentonita y HZSM-5. A diferencia de lo observado por otros autores (Dorado y cols., 2004) las áreas teóricas calculadas no se encuentran en consonancia con los resultados experimentales obtenidos, siendo estos últimos menores, lo que indica la existencia de un bloqueo parcial de los canales de la zeolita HZSM-5.

III. 3. 2. 2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la Figura III. 9 se presentan los espectros XRD correspondientes a los materiales de partida empleados (HZSM-5 y bentonita) y al catalizador de Mo/HZSM-5/Bentonita con un 25% en peso de bentonita en el soporte. Dichos espectros se han comparado con los patrones de difracción de la base de datos cristalográfica “Internacional Centre for Diffraction Data”, lo que ha permitido identificar las fases cristalinas presentes.

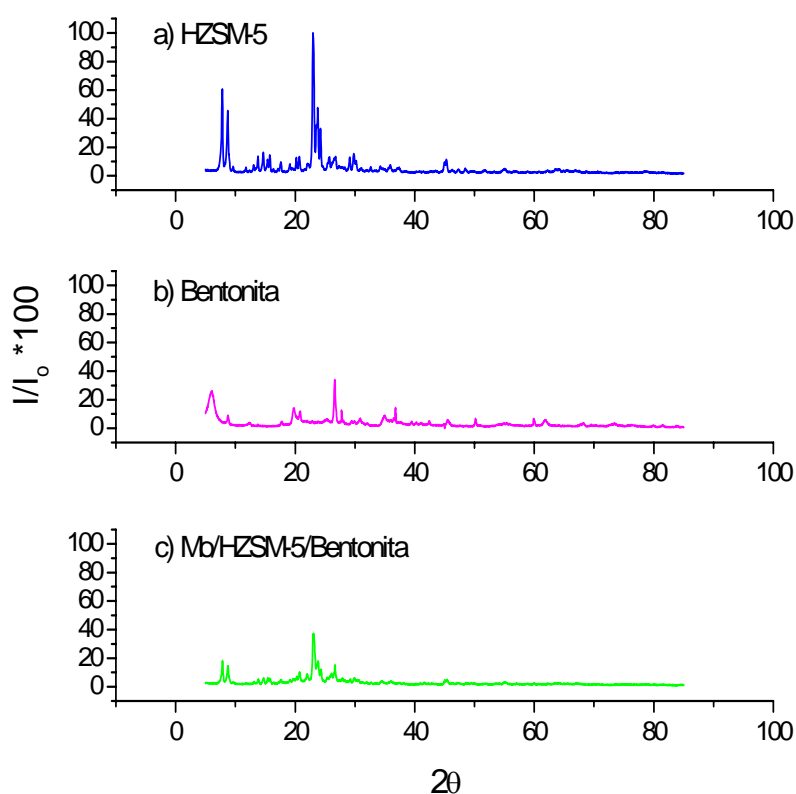


Figura III. 9. Espectro XRD del catalizador fresco y de los productos de partida.

La alta intensidad de los picos observada en el difractograma de la zeolita HZSM-5, utilizada como soporte, indica una elevada cristalinidad del material. El espectro XRD obtenido para el Mo /HZSM-5/Bentonita (Figura III. 9c) se corresponde claramente con los espectros XRD de los materiales de partida (Figura III. 9a y b). Esto indica que la estructura tanto de la zeolita HZSM-5 como de la bentonita se mantiene tras el proceso de síntesis del catalizador. Así mismo, se advierte que los picos de difracción asignados a la zeolita HZSM-5 disminuyen tras el proceso de aglomeración e impregnación del metal, lo que podría sugerir la deposición del óxido de molibdeno en el interior de los canales de la zeolita. En el espectro XRD del catalizador (Figura III. 9c) no se aprecian claramente fases cristalinas de los óxidos de molibdeno, lo que apunta a que los óxidos de molibdeno se encuentran como pequeñas partículas dispersas en la superficie externa de los cristales de zeolita o en el interior de los canales. Dichos resultados concuerdan con los resultados de Li y cols., 2006.

III. 3. 2. 3. ANÁLISIS QUÍMICOS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

Con objeto de constatar la presencia de algunas especies químicas en el catalizador sintetizado se realizó un análisis químico por espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Dicho análisis confirmó que la cantidad detectada de metal activo (Mo) corresponde con la cantidad teórica (6 % en peso de Mo) empleada para preparar la disolución de impregnación, demostrando así que dicha impregnación había sido efectiva.

III. 3. 2. 4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología uniforme de la zeolita de partida HZSM-5 se ve perturbada por la aparición de agregados discretos en las imágenes correspondientes al catalizador sintetizado (Figura III. 10). Dichos agregados se asocian a partículas de bentonita. Esto se evidencia a través del análisis EDS,

debido a que el primer análisis muestra una composición atómica muy similar a la de la bentonita, empleado como aglomerante (Tabla III. 2, análisis 1).

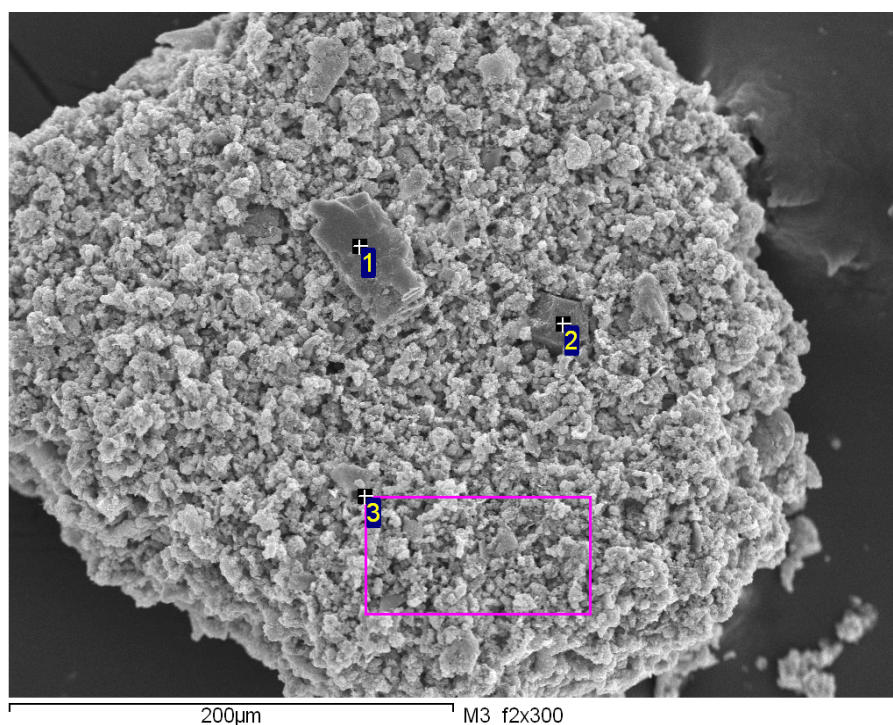


Figura III. 10. Micrografía SEM del catalizador de Mo/HZSM-5/Bentonita.

De conformidad con los resultados obtenidos de área superficial BET y XRD, los análisis EDS revelan que el molibdeno se intercambia con la zeolita HZSM-5 y no con el aglomerante, puesto que el molibdeno sólo se encuentra en los lugares donde la relación Si/Al es alta (Tabla III. 2, análisis 3).

Tabla III. 2. Porcentaje atómico de los elementos, obtenido por EDS en tres puntos del catalizador.

Análisis	O	Mg	Al	Si	Fe	Mo
1	48,77	1	18,35	28,86	2,9	0,12
2	59,18	-----	-----	40,61	-----	0,22
3	61,46	-----	3,43	32,66	-----	2,45

III. 3. 2. 5. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO

La velocidad experimental de mínima fluidización del catalizador se ha determinado gráficamente, como el punto de corte entre la curva de fluidización del lecho y la pérdida de carga teórica (véase Apéndice D). En la Figura III. 11 se muestran las condiciones de operación así como los resultados obtenidos, siendo el valor de velocidad de mínima fluidización de 38,9 cm (STP)/min.

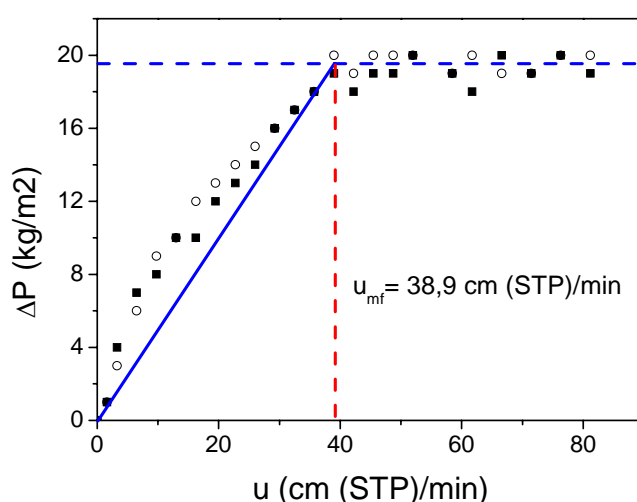


Figura III. 11. Determinación de la velocidad de mínima fluidización. Condiciones de operación: Gas de fluidización: N₂; W_{cat}=12 g; T^a= 700 °C.

III. 3. 2. 6. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN BENTONITA

La adición de una arcilla (bentonita) al catalizador de Mo/HZSM-5 provoca modificaciones en sus propiedades, tanto en el número de centros ácidos como en el área superficial BET, que se manifiestan en la actividad y selectividad. Dicho efecto se comprueba en la Figura III. 12 y en la Figura III. 13, donde se muestra la evolución de la conversión de metano y la selectividad a BTX con el tiempo respectivamente, para diferentes relaciones HZSM-5/Bentonita. Todos estos experimentos han sido realizados en un reactor de lecho fijo, manteniendo constantes el resto de las variables de operación:

temperatura, masa de catalizador y caudal de metano e hidrógeno. Se observa una importante disminución de la conversión conforme aumenta el contenido en bentonita. Como ya se ha comentado anteriormente, esto podría ser debido a la disminución tanto de las propiedades ácidas del catalizador, como de la dispersión del molibdeno, ya que durante el proceso de aglomeración se introducen iones Na^+ en la estructura de la zeolita, por intercambio entre los iones H^+ de la zeolita y los iones Na^+ de la bentonita. Todo ello provoca esa disminución del número de sitios ácidos en el catalizador, que son los responsables del proceso de aromatización de metano (Choudhary y cols., 1997; De Lucas y cols., 2005; Xu y cols. 2003). No obstante, en todos los casos se advierte una disminución continua de la conversión, provocada por la desactivación por coque del catalizador.

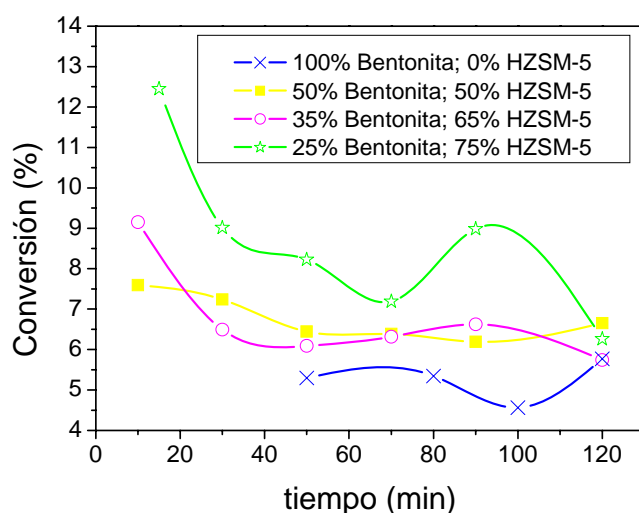


Figura III. 12. Evolución de la conversión de metano con el tiempo. Condiciones de operación: $T^a=700$ °C; $W_{\text{cat}}=0,6$ g; $W/F=0,3$ g min/mmol; 10% $\text{N}_2/90\%$ CH_4 .

Asimismo, en la Figura III. 12, se observa que la desactivación del catalizador es tanto más pronunciada cuanto más bajo es el contenido de aglomerante presente en el catalizador, lo que se encuentra estrechamente relacionado con el carácter ácido de la zeolita HZSM-5. El mecanismo de reacción que induce a la formación de coque aumenta con el número de sitios

ácidos en el catalizador, al igual que el mecanismo de aromatización de metano, ya que la activación del metano se lleva a cabo en los centros activos de Mo, dando lugar a los C₂ (productos primarios), que se convierten en benceno y otros productos aromáticos en los centros ácidos de la zeolita (Tan y cols., 2007).

En cuanto a la selectividad a BTX, se advierte que aumenta conforme disminuye el contenido en bentonita, y que tan sólo el catalizador con un 25% en peso de bentonita en el soporte mantiene un valor constante de selectividad a BTX desde el primer momento; en el resto de los casos se necesita aproximadamente una hora para alcanzar la estabilidad en la selectividad a BTX. Dicho resultado podría explicarse, al igual que en el caso anterior, a la disminución del número de centros ácidos con el aumento del porcentaje en bentonita. Por otra parte, no se observan grandes diferencias entre los resultados obtenidos en selectividades a BTX de los catalizadores con un 25% y 35% en peso de aglomerante en el soporte, lo cual podría ser debido a que se alcanza un estado de equilibrio similar en ambos casos, entre la formación de coque y el número de centros ácidos. Lo que concuerda con lo observado por diversos autores (Burns y cols., 2006; Ha y cols., 2002; Liu y cols., 2006b).

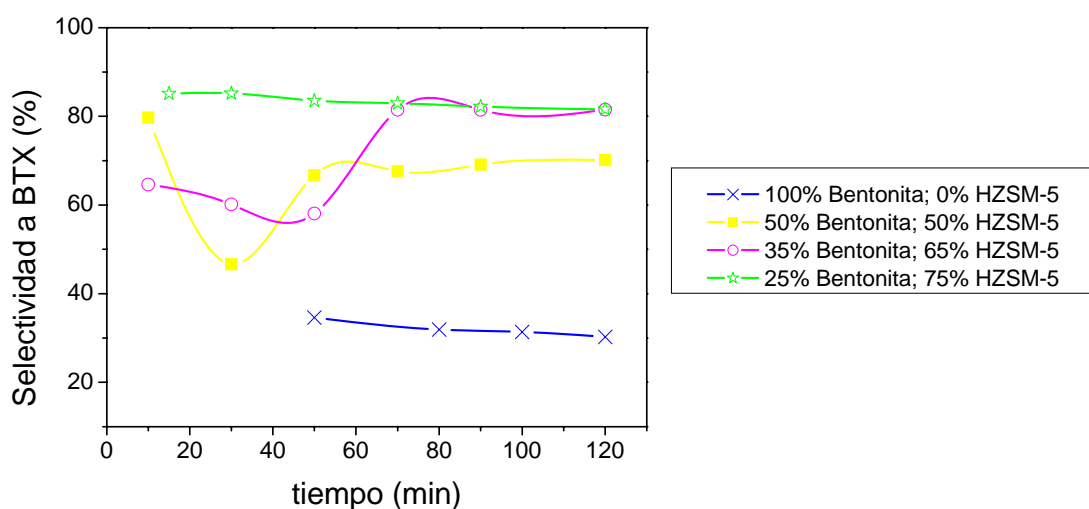


Figura III. 13. Evolución de la selectividad a BTX con el tiempo. Condiciones de operación: T^a=700 °C; W_{cat}=0,6 g; W/F= 0,3 g min/mmol; 10% N₂/90% CH₄.

Por tanto, y como se preveía, el contenido en bentonita del catalizador es una variable muy importante a controlar, ya que no sólo afecta a la selectividad a BTX sino también a la formación de coque. A la vista de los resultados anteriores se ha seleccionado el catalizador con el menor contenido en bentonita compatible con una estabilidad mecánica suficiente para ser usado en el lecho fluidizado (25% en peso de bentonita).

III. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de los experimentos de aromatización de metano. Dichos experimentos han sido realizados en el sistema experimental esquematizado en el apartado III. 2, Figura III. 4.

Además de las variables de operación habituales en el estudio de fenómenos de reacción (temperatura, peso de catalizador, tipo de oxidante, presión parcial de oxidante, etc...) se han estudiado otras variables que pertenecen exclusivamente al uso de reactores de lecho fluidizado de dos zonas (velocidad relativa a la de mínima fluidización, configuración del modelo de reactor, ect...). En la Tabla III. 3 se muestra el intervalo de condiciones experimentales estudiado.

Tabla III. 3. Variables de operación e intervalos estudiados.

Temperatura (°C)	% CH ₄	% O ₂	% CO ₂	% H ₂ O	u _r
700- 800	80- 90	0,5- 3	0,5- 3	1	1,5- 3

Como se indicó en el apartado III. 2. 1. 2, la alimentación de los reactivos en la zona de reacción ha sido realizada mediante la utilización de dos modelos de sondas (Figura III. 6). El tipo de sonda utilizada en cada caso será indicado junto con las condiciones de operación.

III. 4. 1. COMPARACIÓN DE REACTOR DE LECHO FIJO Y REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Antes de comenzar con la exposición de los resultados obtenidos en los sistemas de reactor de lecho fijo y reactor de lecho fluidizado convencional, conviene destacar las principales diferencias operacionales entre ambos reactores. Por ejemplo, una característica beneficiosa del reactor de lecho

fluidizado es la homogeneidad de la temperatura en el lecho catalítico mientras que en el reactor de lecho fijo se corre el riesgo de que puedan existir puntos calientes. Por otra parte, la circulación interna del sólido en el interior del lecho fluidizado asociada al movimiento del gas en burbujas, facilita la isothermicidad del reactor y permite el transporte del catalizador entre zonas con diferentes atmósferas de reacción.

En la Figura III. 14 se representan los resultados de evolución de la conversión de metano con el tiempo obtenidos en un reactor de lecho fijo y en un reactor de lecho fluidizado, con coalimentación de todos los reactivos. El reactor de lecho fluidizado muestra una mayor estabilidad y permite alcanzar mayores conversiones que el reactor de lecho fijo. Esta mejora se podría explicar a partir de las características intrínsecas del reactor de lecho fluidizado. Como se ha comentado anteriormente, en el reactor de lecho fluidizado el contacto de los reactivos se realiza a través de un mecanismo que está íntimamente relacionado con la mezcla del sólido. Se considera que las burbujas, al ascender a través del lecho, arrastran sólido en la estela. Una vez que la burbuja alcanza la superficie del lecho, el sólido pasa a la emulsión y desciende. De este modo, existe un movimiento del sólido entre dos secciones, una inferior, donde la conversión de metano es baja (concentración de hidrógeno baja) y una segunda (superior) donde la conversión de metano es alta (concentración de hidrógeno elevada), permitiendo así, que el catalizador pueda ser parcialmente regenerado en esta segunda zona (Iliuta y cols, 2003). Esto facilita la consecución de un estado del catalizador más activo, lo que da lugar a una mayor conversión en el lecho fluidizado que en el lecho fijo. Aunque, en el reactor de lecho fluidizado se advierte la desactivación del catalizador por formación de coque en un par de horas, ésta no se produce de forma tan drástica como en el reactor de lecho fijo.

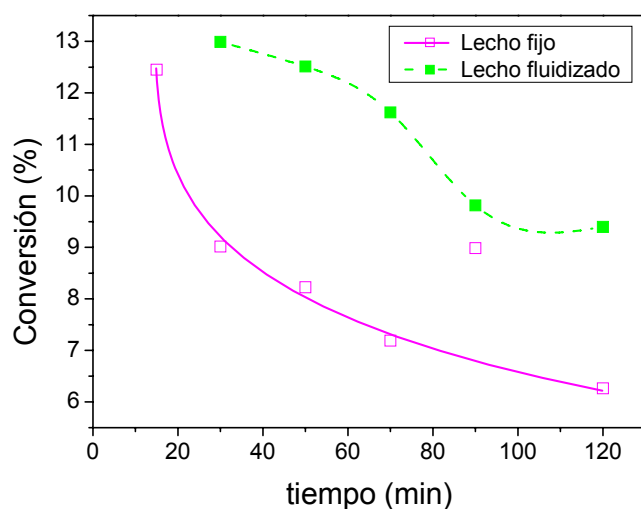


Figura III. 14. Evolución de la conversión de metano con el tiempo para los experimentos realizados en reactor de lecho fijo y reactor de lecho fluidizado convencional. Condiciones de operación: $T^a=700$ °C; 10% N_2 /90% CH_4 . a) Lecho fijo: $W_{cat}=0,6$ g; $W/F= 0,3$ g·min/mmol. b) Lecho fluidizado: $W_{cat}=12$ g; $W/F= 0,68$ g·min/mmol.

Además de las ganancias observadas en la conversión de metano, el reactor de lecho fluidizado permite alcanzar elevadas selectividades a BTX. En la Figura III. 15 se muestra la distribución de los principales productos de reacción en el reactor de lecho fijo y fluidizado, donde se advierte no sólo la mejora en la selectividad global a BTX, sino también el incremento de la selectividad a benceno (producto de mayor valor añadido). Dicha mejora se puede explicar también desde el punto de vista de las características propias del reactor de lecho fluidizado, ya que el modo de contacto de los reactivos tiene un gran efecto sobre los productos de reacción. La aromatización de metano es una reacción serie-paralelo, donde el benceno es un producto intermedio, que se forma a partir de C_2 , y que puede reaccionar para dar lugar a otros subproductos como tolueno, xilenos etc... Por ello, sólo si las condiciones de contacto son adecuadas, se lograrán altas selectividades a benceno.

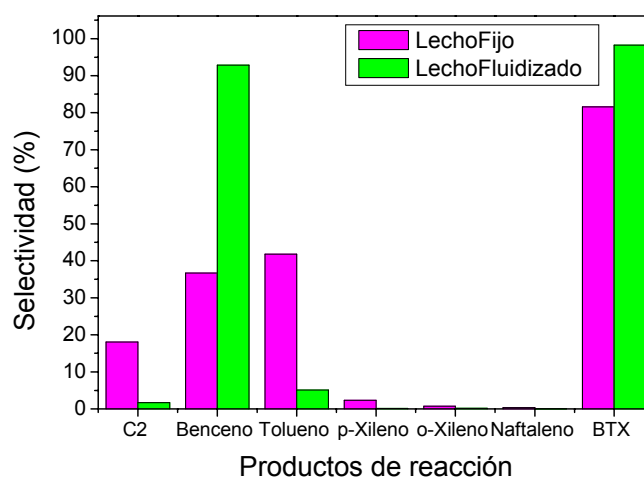


Figura III. 15. Distribución de los principales productos de reacción en un reactor de lecho fijo y en uno de lecho fluidizado convencional. Condiciones de operación: $t = 2$ h; $T^a = 700$ °C; 10% $N_2/90\%$ CH_4 . a) Lecho fijo: $W_{cat} = 0,6$ g; $W/F = 0,3$ g·min/mmol. b) Lecho fluidizado: $W_{cat} = 12$ g; $W/F = 0,68$ g·min/mmol.

III. 4. 2. EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN DE RLFDZ

A la vista de los resultados presentados en el apartado III. 4. 1, resulta interesante estudiar el uso de los reactores de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) en la aromatización de metano, ya que dichos reactores permitirían trabajar en un sistema continuo, sin necesidad de separar las etapas de reacción y regeneración, evitando la desactivación del catalizador por formación de coque.

En la Figura III. 16 se muestra la influencia del modelo de reactor sobre la conversión de metano y la selectividad a BTX/HC (rendimiento a BTX dividido para el rendimiento total a hidrocarburos) para los tres tipos de RLFDZ estudiados (véase apartado III. 2), utilizando CO_2 como agente oxidante. Se advierte que en todos los casos se alcanza el estado estacionario transcurrida aproximadamente una hora, debido a que se ha logrado el equilibrio entre la formación de coque en la parte superior del reactor (reacción) y su eliminación en la parte inferior (regeneración). Así mismo se observan grandes diferencias

en conversión y la selectividad a BTX/HC dependiendo del tipo de reactor utilizado, alcanzándose selectividades a BTX que se encuentran entre los mejores resultados reportados en literatura.

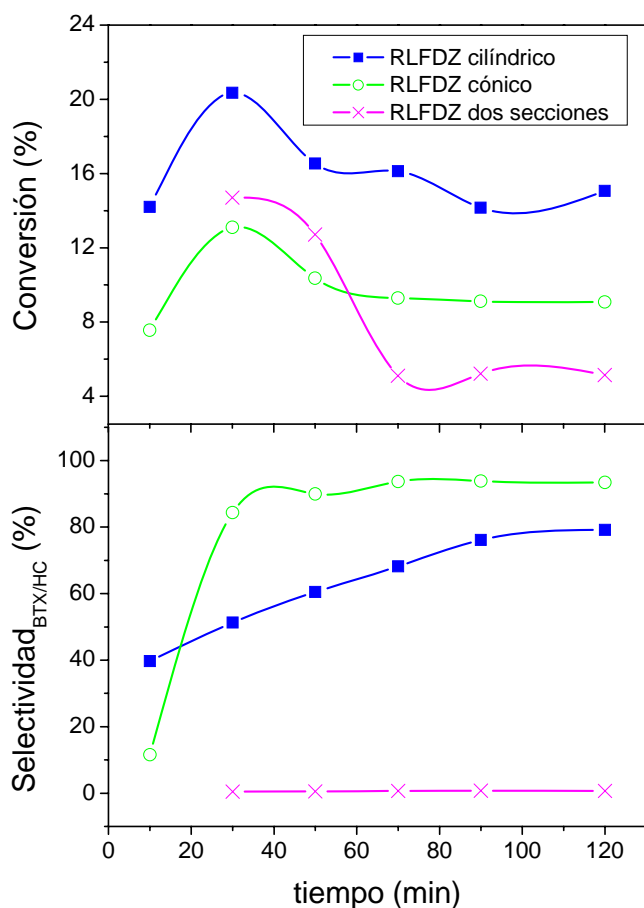


Figura III. 16. Evolución de la conversión de metano y la selectividad a BTX/HC con el tiempo para diferentes modelos de RLFDZ. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; $T^a=700$ °C; $u_r=1,5$; $W_{cat}=12$ g; 19% $N_2/80\%$ $CH_4/1\%$ CO_2 . a) RLFDZ cilíndrico: $W/F=0,15$ g·min/mmol. b) RLFDZ cónico y dos secciones: $W/F=0,36$

A la vista de la Figura III. 16 se concluye que el efecto de la configuración de reactor constituye un aspecto clave en el diseño de la reacción de aromatización de metano, y que será necesario un profundo conocimiento de la fluidodinámica del proceso, incluyendo flujo de sólido y flujo de gas, de estos nuevos modelos de reactor. Cabe destacar que incluso con la misma relación W/F (RLFDZ cónico y de dos secciones), e idénticas condiciones de operación, se alcanzan resultados muy diferentes. En el RLFDZ cilíndrico se consiguen las mayores conversiones, sin embargo, es en el RLFDZ cónico el que alcanza una selectividad a BTX más elevada. Con respecto al RLFDZ de dos secciones, éste

es el que proporciona conversiones y selectividades a BTX menores, probablemente debido a que el repentino cambio de sección impide un transporte eficaz de catalizador entre las dos zonas. En este último caso se obtiene una gran cantidad de C_2 , producto primario, originado posiblemente, y como se ha comentado anteriormente, por un inadecuado movimiento del sólido entre la zona de reacción y regeneración, lo que no permite quemar adecuadamente el coque formado. Es previsible que, el primer carbón quemado sea el que se encuentra sobre los centros metálicos del catalizador (molibdeno), mientras que no se llegaría a eliminar el coque presente sobre los centros ácidos de la zeolita, impidiendo que los C_2 formen BTX, lo que implicaría que la desactivación no afecta a todas las reacciones por igual.

Por otra parte, la operación con los reactores con dos secciones utilizados en el presente trabajo no es tan versátil como el caso del RLFDZ cilíndrico. El tamaño fijo de la zona de regeneración no permite la realización de una gran variedad de experimentos, ya que en base a su longitud, diámetro y modo de transición, la cantidad de catalizador en la zona inferior del reactor queda prácticamente fijada.

III. 4. 3. EFECTO DEL TIPO DE OXIDANTE

En el presente trabajo se han estudiado tres tipos de agentes oxidantes diferentes: O_2 , CO_2 y H_2O . Es bien conocido el uso de O_2 como oxidante en la combustión de coque, pero se ha demostrado que en situaciones en las que la temperatura sea suficientemente elevada, el CO_2 y el H_2O pueden actuar también como inhibidores de la desactivación del catalizador por formación de coque (Duprez y cols., 1989a y b; Kogan y cols., 2001; Liu y cols., 2002; Liu y cols., 2003; Ohnishi y cols. (1999)).

En la Figura III. 17 se muestra la evolución de la conversión de metano para los tres tipos de modelos de RLFDZ utilizados y para los tres tipos de

oxidante estudiados (O_2 , CO_2 y H_2O). Se observan grandes variaciones en conversión tanto según el modelo de RLFDZ empleado como según el tipo de oxidante utilizado, no obstante y gracias al mecanismo de regeneración “in situ” propio de los RLFDZ, en todos los casos se alcanza el estado estacionario.

Como se ha comentado anteriormente, en este tipo de reacciones el estado de oxidación del catalizador es un aspecto clave en la aromatización de metano, ya que un exceso de agente oxidante podría producir la oxidación del Mo_2C y MoC_x (especies activas), y el catalizador oxidado es menos activo y selectivo. En la Figura III. 17 se advierte que el modelo de reactor juega un papel muy importante, puesto que el agente oxidante produce efectos muy diferentes según el tipo de reactor utilizado, probablemente por la distinta fluidodinámica en cada uno de ellos. En general, el CO_2 proporciona altas conversiones, lo que concuerda con los resultados observados por varios autores (Ohnishi y cols., 1999; Skutil y cols., 2006; Wang y cols., 1997). Esto podría indicar que se ha alcanzado el estado óptimo de eliminación de coque, en el cuál existe un compromiso entre la activación y regeneración del catalizador. Por otra parte, tanto el O_2 como el H_2O originan conversiones inferiores. En el caso del O_2 , y basándonos en lo anterior, indicaría que dado que es la especie más oxidante de las utilizadas en este trabajo, produce no sólo la combustión de coque, sino que también da lugar a la oxidación de las especies activas. En cuanto al H_2O podría ser explicado también de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*, puesto que durante la gasificación del coque se genera H_2 , disminuyendo la conversión de equilibrio. El RLFDZ de dos secciones presenta un comportamiento diferente a los otros dos modelos de RLFDZ estudiados, probablemente y como se ha comentado en el apartado II. 4. 5, debido a aspectos fluidodinámicos provocados por la brusca variación de sección.

Figura III. 17. Evolución de la conversión de metano y con el tiempo para diferentes tipos de oxidante. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; $T^a=700\text{ }^\circ\text{C}$; $W_{\text{cat}}=12\text{ g}$.

a) RLFZDZ (cilíndrico).

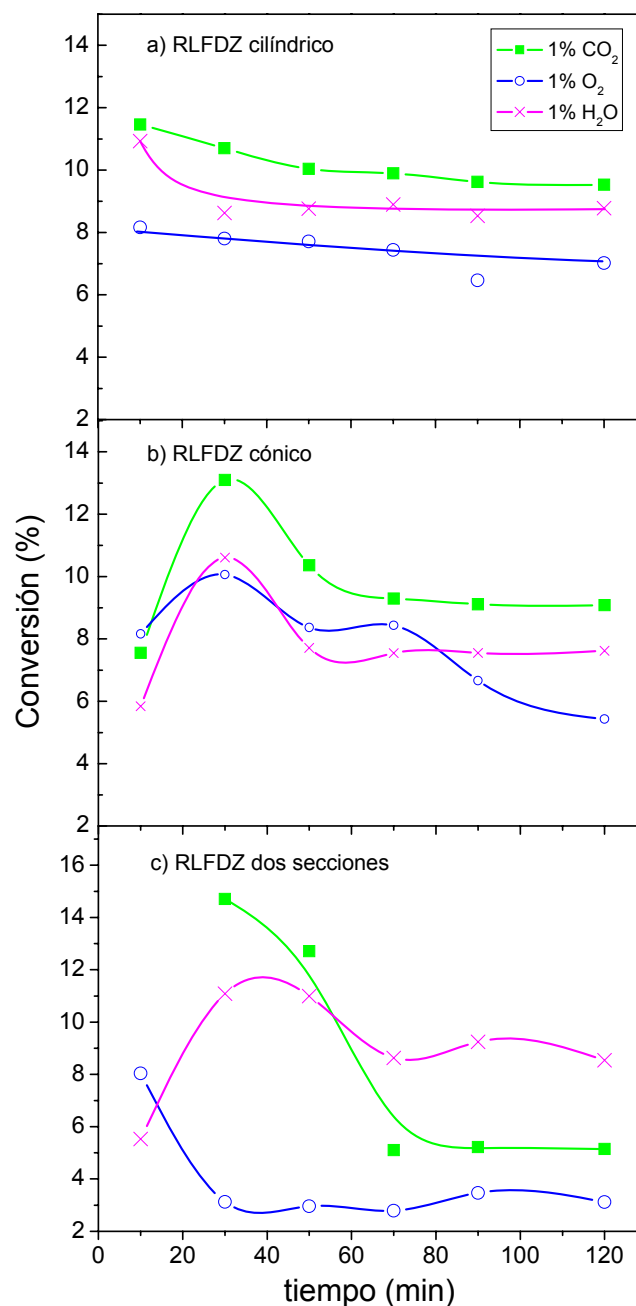
$W/F=0,15\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$; 19% $\text{N}_2/80\%\text{ CH}_4/1\%$ oxidante.

b) RLDZ (cónico).

$W/F=0,36\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$; 19% $\text{N}_2/80\%\text{ CH}_4/1\%$ oxidante.

c) RLDZ (dos secciones).

$W/F=0,36\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$; 19% $\text{N}_2/80\%\text{ CH}_4/1\%$ oxidante.



A la vista de la Figura III. 18, donde se muestra la distribución de la selectividad a BTX/HC tanto para los diversos modelos de reactor empleados como para los diferentes agentes oxidantes utilizados, se aprecia una tendencia interesante como es el hecho de que en los experimentos realizados en el RLFZDZ cónico la selectividad a BTX/HC es muy similar, independientemente del agente oxidante utilizado, mientras que para los otros dos modelos de

RLFDZ (cilíndrico y dos secciones) el agente oxidante provoca importantes variaciones. Esto pone de manifiesto la importancia del control de los caudales y de las velocidades de circulación del sólido. Los resultados obtenidos sugieren que, el RLFDZ cónico proporciona una relación flujo-velocidad de circulación óptima para regenerar el catalizador al mismo tiempo que mantiene el catalizador activo, es decir, mantiene un estado de oxidación constante sin eliminar completamente las especies carbonosas, de modo que se mantienen las especies activas, Mo_2C y MoC_x .

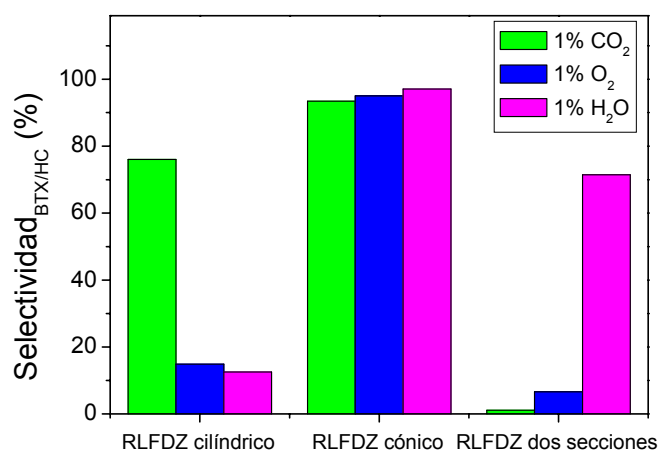


Figura III. 18. Distribución de la selectividad a BTX/HC para diferentes modelos de RLFDZ y diferentes tipos de oxidante. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; $T^a=700$ °C; $t=2$ h; $W_{\text{cat}}=12$ g; 19% N_2 /80% CH_4 /1% oxidante. a) RLFDZ cilíndrico: $W/F=0,15$ g·min/mmol. b) RLFDZ cónico y dos secciones: $W/F=0,36$ g·min/mmol.

III. 4. 4. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXIDANTE

El efecto que la presión parcial del reactivo oxidante, va a tener sobre el resultado final está íntimamente relacionado con el estado de oxidación del catalizador.

Como se comentó en el apartado III. 4. 3, la adición de CO_2 , O_2 y H_2O a la alimentación proporciona una nueva vía en la mejora de la estabilidad del

Mo/HZSM-5/Bentonita. Sorprendentemente, se ha observado que dicho efecto se encuentra ligado a un estrecho rango de concentraciones del agente oxidante.

III. 4. 4. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS: CÓNICO

Como se observa en la Figura III. 19, no ha sido posible obtener datos en estado estacionario en el RLFDZ cónico para caudales de CO_2 , O_2 y H_2O inferiores al 1%. No se ha alcanzado la estabilización porque la cantidad de coque formada en la parte superior, bajo las condiciones experimentales de la figura, es mayor que la que se puede consumir en la parte inferior. La introducción de vapor de agua se realiza mediante una corriente saturada que se obtiene haciendo pasar el gas inerte que es introducido en el reactor por un borboteador a temperatura ambiente. Por ello, la concentración de agua en la alimentación se ha visto limitada a un 1%.

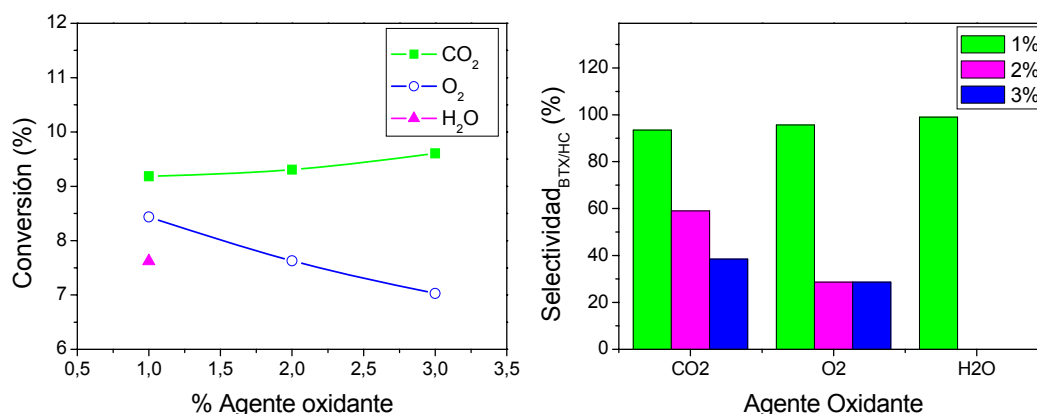


Figura III. 19. Influencia de la presión parcial de agente oxidante (CO_2 , O_2 y H_2O) sobre la conversión de metano y de la selectividad a BTX/HC en un RLFDZ cónico. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; $T^a = 700$ °C; $W_{\text{cat}} = 12$ g; $t = 2$ h; $u_r = 1,5$; 80% CH_4 / diferente % oxidante/ N_2 para balancear; $W/F = 0,36$ g·min/mmol.

En el intervalo de condiciones experimentales estudiado no se observa el efecto negativo de una alta concentración de CO_2 , a diferencia de lo observado con O_2 . Esto puede ser debido al menor poder oxidante del CO_2 , de manera que no llega a oxidar los centros metálicos. Por otra parte se observa una pérdida de selectividad a hidrocarburos aromáticos. Esto se podría explicar también a

partir de la menor reactividad del CO₂, que ocasiona que no sea tan eficaz a la hora de eliminar el coque formado en los centros ácidos responsables de la ciclación de los C₂.

Con respecto a la presencia de O₂ en la alimentación se ha determinado que en pequeñas concentraciones tiene un efecto positivo, ya que produce la combustión del coque que origina la desactivación del catalizador. Sin embargo, su concentración constituye un aspecto crítico, puesto que un exceso de éste puede originar la oxidación de los centros metálicos, incluso eliminando los carburos de Mo que constituyen la fase activa, lo que da lugar a una disminución tanto de la conversión como de la selectividad a aromáticos (Yuan y cols., 1999).

Asimismo, se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de H₂O mejora tanto la estabilidad como la actividad del catalizador. Esta mejora puede explicarse a partir del mecanismo de reacción que se muestra en la Figura III. 20. No obstante, si la concentración de agua es elevada, se ha observado que la actividad del catalizador disminuye drásticamente (Liu y cols., 2003)).

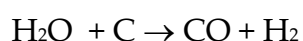
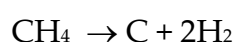


Figura III. 20. Mecanismo de reacción del H₂O.

III. 4. 4. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS: DOS SECCIONES

En este caso varía la influencia de la presión parcial de agente oxidante en la conversión de metano con respecto a la obtenida para el RLFZD cónico. Sin embargo, comparando los resultados con la Figura III. 19, se pueden apreciar algunas similitudes interesantes. Se obtiene un comportamiento similar en la selectividad a hidrocarburos aromáticos cuando se alimenta O₂ ó CO₂,

aunque los valores son claramente inferiores a los obtenidos en el caso del RLFDZ cónico. Este hecho está sin duda relacionado con el modo de tránsito de sólido entre zonas del RLFDZ de dos secciones. Una hipótesis que podría plantearse es la posibilidad de que existan zonas muertas debido a la diferencia de diámetros entre la zona superior e inferior, tal y como observaron Corella y Bilbao (1983), disminuyendo la eficacia del reactor.

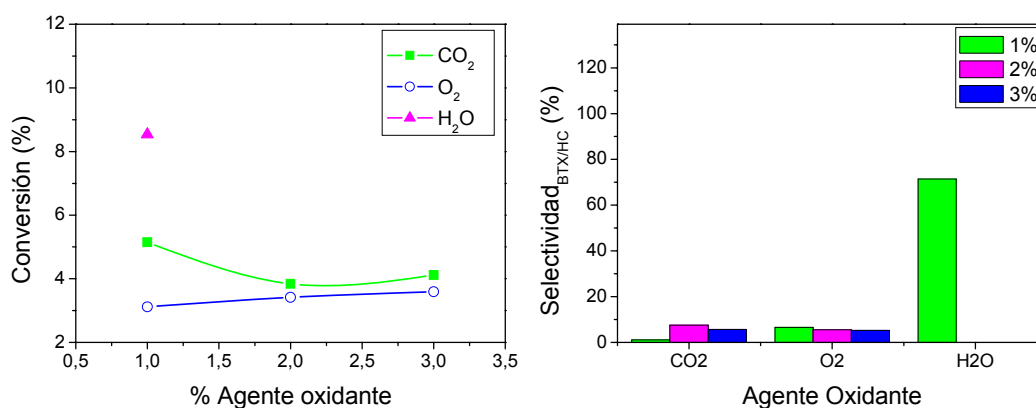


Figura III. 21. Influencia de la presión parcial de agente oxidante (CO₂, O₂ y H₂O) sobre la conversión de metano y de la selectividad a BTX/HC en un RLFDZ de dos secciones. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; T^a= 700 °C; W_{cat}=12 g; t= 2h; u_r=1,5 ;80% CH₄/ diferente % oxidante/ N₂ para balancear; W/F= 0,36 g·min/mmol.

Estos mismos autores (Corella y Bilbao, 1983) encontraron que, para evitarlo, el ángulo de paso entre ambas zonas debería ser de al menos 70°. Por tanto, y a partir de dichas observaciones, para el modelo de reactor de dos secciones, se podría plantear la existencia de un catalizador en la zona inferior muy oxidado, mientras que una parte del que se encontrase en la zona de reacción estaría desactivado, dando lugar a una disminución no sólo en la conversión sino también en la selectividad. Además, con la misma cantidad de catalizador en la zona de reacción y regeneración que el RLFDZ cónico, se obtienen conversiones inferiores, lo que confirma que el sólido se encuentra más coquizado. En el caso del agua, que como bien se sabe es el oxidante más suave de los tres utilizados, se obtienen las mayores conversiones y

selectividades puesto que la oxidación del catalizador no es tan elevada (aunque menores que con el RLFDZ cónico).

III. 4. 5. EFECTO DE LA TEMPERATURA

El efecto de la temperatura constituye un aspecto muy importante para el proceso objeto de estudio, ya que la conversión se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico, lo que crea un especial interés en la posibilidad de trabajar a altas temperaturas siempre y cuando la conversión sea estable, aspecto completamente imposible en los reactores de lecho fijo convencionales puesto que a elevadas temperaturas se produce una rápida desactivación del catalizador (Skutil y cols., 2007). El RLFDZ permite compensar dicho efecto puesto que alcanza el estado estacionario mediante la regeneración continua del catalizador.

III. 4. 5. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS: CÓNICO

En la Figura III. 22 se representa la variación de la conversión de metano y la selectividad a BTX/HC con la temperatura en un RLFDZ cónico en estado estacionario, para diferentes tipos y caudales de oxidante. El efecto sobre la conversión es lógico, ya que se trata de una reacción endotérmica, por lo tanto, al aumentar la temperatura, aumenta la conversión de equilibrio. Se puede observar que, en el intervalo de temperaturas estudiado, el caudal de agente oxidante alimentado es especialmente importante ya que, tal y como se presentó en el apartado II. 4. 1, grandes cantidades del mismo pueden originar una profunda modificación del estado de oxidación del catalizador. No obstante, la proporción de oxidante necesaria aumentará con la temperatura de reacción, debido a que a temperaturas más elevadas la cantidad requerida para quemar el carbono depositado debe ser mayor (Yuan y cols., 1999), lo que hace que a altas temperaturas los mayores valores de conversión se obtengan con el mayor porcentaje de oxidante utilizado.

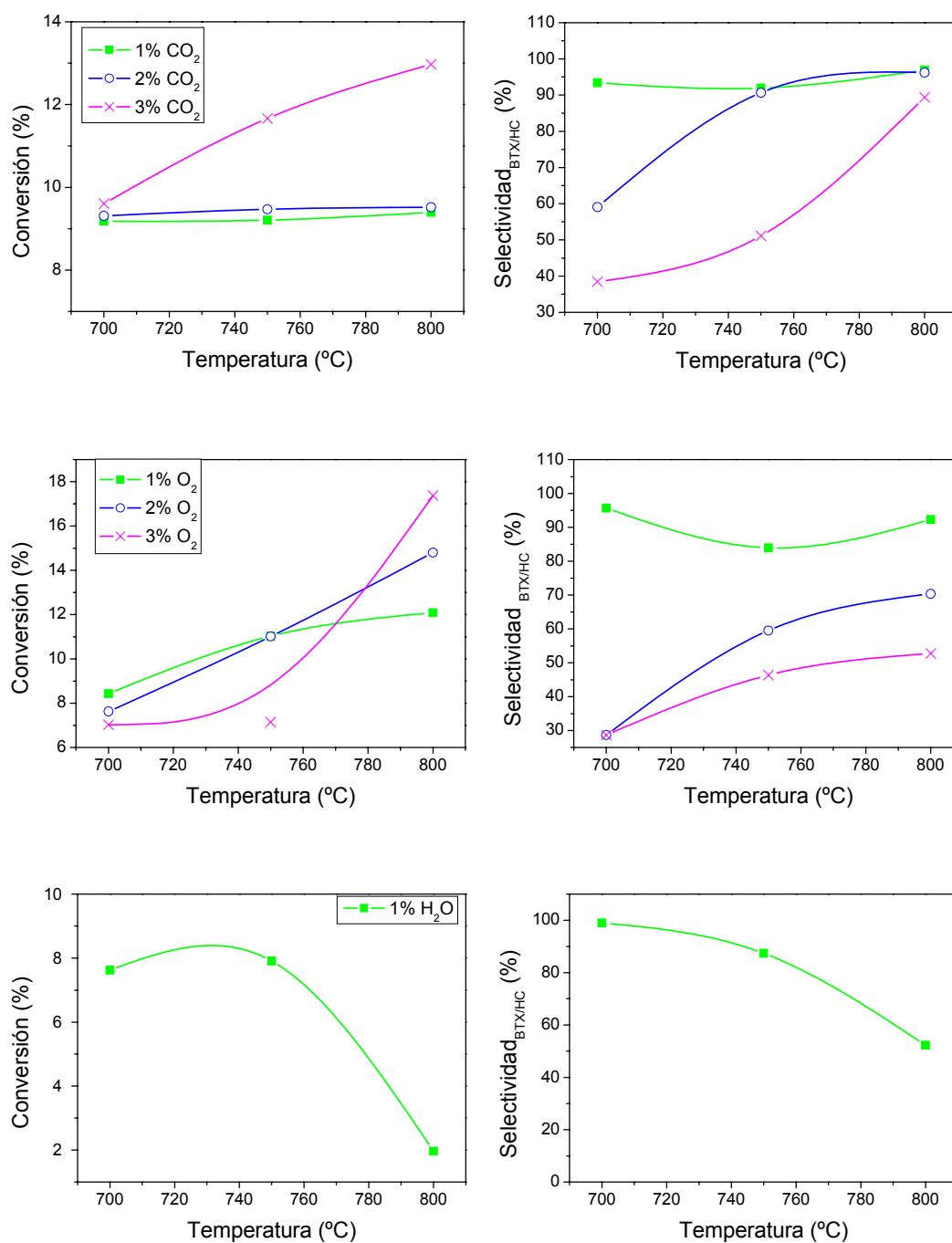


Figura III. 22. Evolución de la conversión de metano y de la selectividad a BTX/HC con la temperatura, para diferentes % de agente oxidante (CO₂, O₂ y H₂O) en un RLFDZ cónico. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; W_{cat}=12 g; t= 2h; u_r=1,5 ;80% CH₄/diferentes oxidante/ N₂ para balancear; W/F= 0,36 g·min/mmol.

Las variaciones en la selectividad a BTX/HC también se ven afectadas por la concentración de agente oxidante empleado. Una concentración excesiva

reduce la selectividad a BTX, especialmente a bajas temperaturas. Por otra parte, cabe destacar que a 800 °C las selectividades a BTX/HC con CO₂ como oxidante son muy similares independientemente de la cantidad de oxidante utilizada, mientras que en el caso de O₂ existe una gran variación, probablemente provocada por los diferentes estados de oxidación del catalizador según la cantidad de oxidante empleada. Asimismo, se percibe que la cantidad de H₂O es insuficiente para gasificar el coque generado a altas temperaturas lo que provoca no sólo la desactivación del catalizador sino también una disminución de la selectividad a BTX originada por la coquización de los centros ácidos. En general, se advierte que la selectividad a BTX/HC aumenta con la temperatura, lo que hace suponer una alta energía de activación para el proceso de ciclación.

III. 4. 5. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS: DOS SECCIONES

En la Figura III. 23 se muestra la evolución de la conversión de metano y la selectividad a BTX/HC con la temperatura en un RLFDZ de dos secciones, para tres experimentos a distinta concentración de agente oxidante y para tres agentes oxidantes diferentes (CO₂, O₂ y H₂O). Como ya se ha comentado en el apartado anterior, debido al carácter endotérmico de la aromatización de metano, la conversión de equilibrio aumenta con la temperatura. Sin embargo, aumentar la temperatura supone favorecer la desactivación del catalizador. Por ello, y a la vista de la Figura III. 23 se deduce que para cada temperatura existe un caudal de oxidante óptimo, y que ajustando la cantidad de oxidante alimentada al reactor se pueden obtener mejoras sustanciales. Si se comparan los resultados obtenidos con los presentados en la Figura III. 22 (RLFDZ cónico) se advierte que en el modelo de reactor de RLFDZ de dos secciones el agente oxidante desempeña un papel más importante puesto que presenta, para cada uno de los agentes oxidantes, un claro óptimo en conversión que varía según la temperatura de reacción.

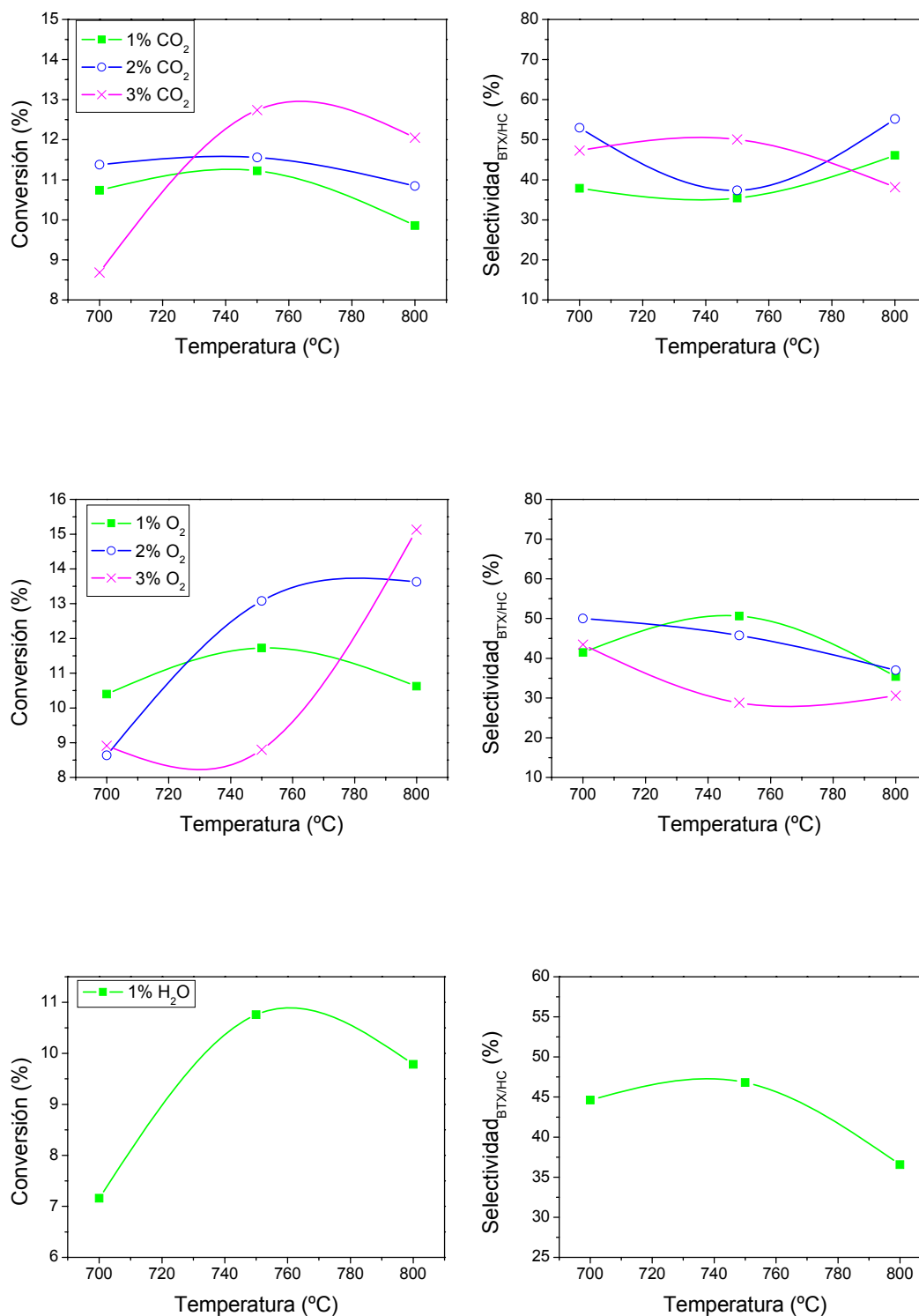


Figura III. 23. Evolución de la conversión de metano y de la selectividad a BTX/HC con la temperatura, para diferentes % de agente oxidante (CO₂, O₂ y H₂O) en un RLFDZ de dos secciones. Condiciones de operación: sonda de cuarzo en forma de "T"; W_{cat}=12 g; t= 2h; u_t=1,5 ;80% CH₄/ diferentes % oxidante/ N₂ para balancear; W/F= 0,36 g·min/mmol.

En general, en el RLFDZ de dos secciones no se observa un intervalo de variación de la selectividad a BTX/HC con la temperatura tan amplio como con el RLFDZ cónico. Asimismo, y al contrario que lo presentado en la Figura III. 22, en algunos de los casos se produce la disminución de la selectividad con la temperatura, lo que confirma la mayor influencia del estado de oxidación del catalizador en este modelo de reactor, ocasionado por la clara separación entre las zonas de reacción y de oxidación.

Finalmente, cabe destacar que la sonda de cuarzo en forma de "T" proporciona resultados sustancialmente mejores a los presentados hasta ahora con la sonda de acero inoxidable, causado probablemente, más que por el tipo de material, por el diseño, ya que la forma de la sonda de cuarzo genera una mejor distribución del reactivo, eliminando parcialmente las zonas muertas provocadas por el cambio brusco de sección

III. 4. 6. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD RELATIVA

Debido al diseño del RLFDZ de dos secciones, como ya se ha comentado anteriormente, existe la posibilidad de que se produzcan zonas muertas, lo que provoca una incorrecta transferencia de sólidos entre la zona de reacción y regeneración. Se han planteado una serie de experimentos en los que se empleó una sonda móvil de cuarzo en forma de "T" (descrita en el apartado III. 2. 1. 2, Figura III. 7), manteniendo constante la relación metano/agente oxidante y variando la velocidad en la zona de regeneración. En la Figura III. 24 se muestra la influencia de la velocidad relativa ($u_r = u/u_{mf}$) en la zona de regeneración sobre la conversión de metano y la distribución de productos. Como se puede observar, al aumentar la velocidad relativa se aprecia una caída en la conversión, lo que se puede explicar por dos razones: el descenso de la relación W/F y el aumento del tamaño de las burbujas con el caudal. Asimismo, se aprecia que la conversión entre $u_r=2$ y $u_r=3$ apenas varía.

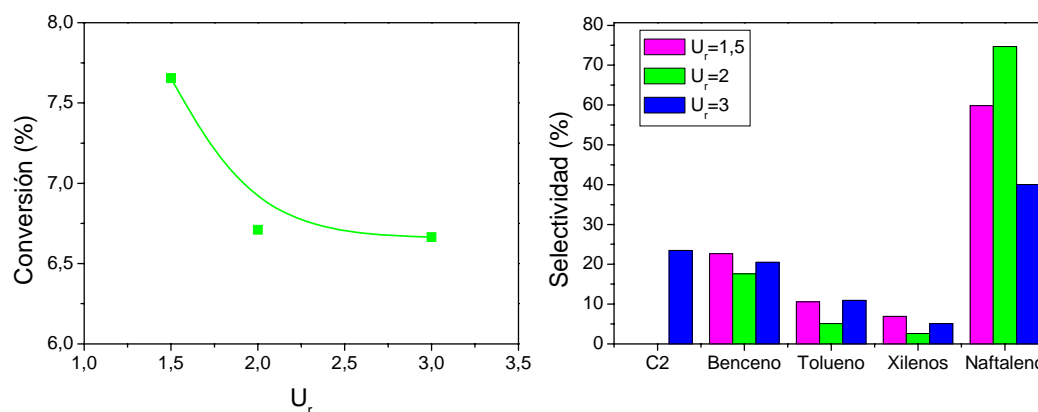


Figura III. 24. Estudio del efecto de la velocidad relativa en la conversión de metano y la distribución de productos en un RLFDZ de dos secciones. Condiciones de operación: sonda de cuarzo en forma de "T"; $W_{cat}=12$ g; $t=2$ h; 60% CH_4 / 1% CO_2 / N_2 para balancear.

Por otra parte, en la Figura III. 24 se aprecia que a la más alta velocidad relativa utilizada ($u_r=3$) se disminuye el tiempo de residencia, comenzándose a observar aumento del producto primario (C_2) en la corriente de salida.

III. 4. 7. ESTUDIO DE ESTABILIDAD

Una de las preguntas más importantes, desde el punto de vista industrial, a la hora de llevar a cabo una reacción es si el catalizador utilizado presenta adecuada estabilidad, o si muestra desactivación con el tiempo. Aunque en los apartados anteriores se han presentado diferentes estudios donde se observaba la estabilidad del catalizador durante aproximadamente dos horas, se consideró necesario confirmar este hecho durante un periodo mayor. La Figura III. 25 muestra la evolución de la conversión de metano y de la selectividad a BTX/HC con el tiempo.

En ella se puede observar que, mientras que para el RLFDZ cónico, la conversión muestra una elevada estabilidad con el tiempo, y que por tanto no existe desactivación del catalizador, en el RLF convencional se produce una rápida disminución de la conversión. En cuanto a las selectividades,

permanecen aproximadamente constantes con el tiempo tanto en el caso del RLFZD cónico como en el caso del RLF convencional, sin embargo se advierte que la selectividad a benceno es mucho mayor en el primero. Esto se debe, probablemente al mayor tiempo de residencia en el RLF convencional, puesto que el tiempo de residencia es mayor, evidenciándose de este modo el mecanismo de reacción en serie, puesto que el benceno puede reaccionar para dar lugar a tolueno, otro subproducto de reacción.

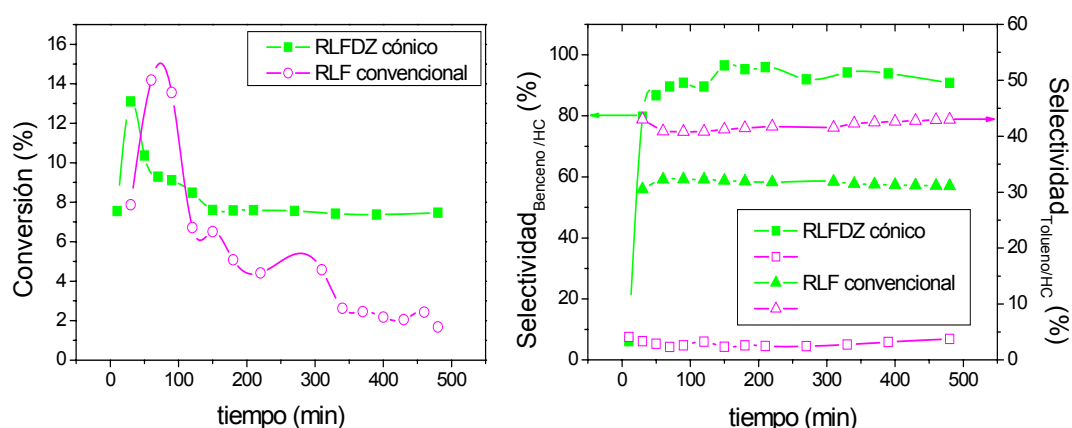


Figura III. 25. Evolución de la conversión de metano y de la selectividad a BTX/HC con el tiempo, en un RLF convencional y en RLFZD cónico. Condiciones de operación: sonda de acero inoxidable; $T^a=700$ °C; $W_{cat}=12$ g; 19% $N_2/80\%$ $CH_4/1\%$ oxidante. a) RLF convencional: $W/F=0,83$ g·min/mmol; 20% $N_2/80\%$ CH_4 . b) RLFZD cónico: 19% $N_2/80\%$ $CH_4/1\%$ oxidante; $W/F=0,36$ g·min/mmol.

III. 4. 8. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON OTROS SISTEMAS DE REACCIÓN

Como conclusión a este capítulo, se presenta en la Figura III. 26 una comparación de los mejores resultados obtenidos para aromatización de metano en reactores de lecho fluidizado de dos zonas y otros resultados reportados en literatura con distintos catalizadores y sistemas experimentales.

Ha y cols. (2002) utilizan catalizadores de Mo/HZSM-5 y Mo/MCM-2 en un microreactor, Shu y cols. (2002) catalizadores de molibdeno sobre diferentes

soportes, Skutil y cols. (2007) un catalizador de Mo/HZSM-5 en un microreactor convencional de lecho fijo, Liu y cols. (2006b) y Li y cols. (2006) un catalizador de Mo/HZSM-5 en un reactor tubular de lecho fijo y por último Hassan y cols. (2006) catalizadores de Mo/Ru-HZM-5 en reactor de lecho fijo.

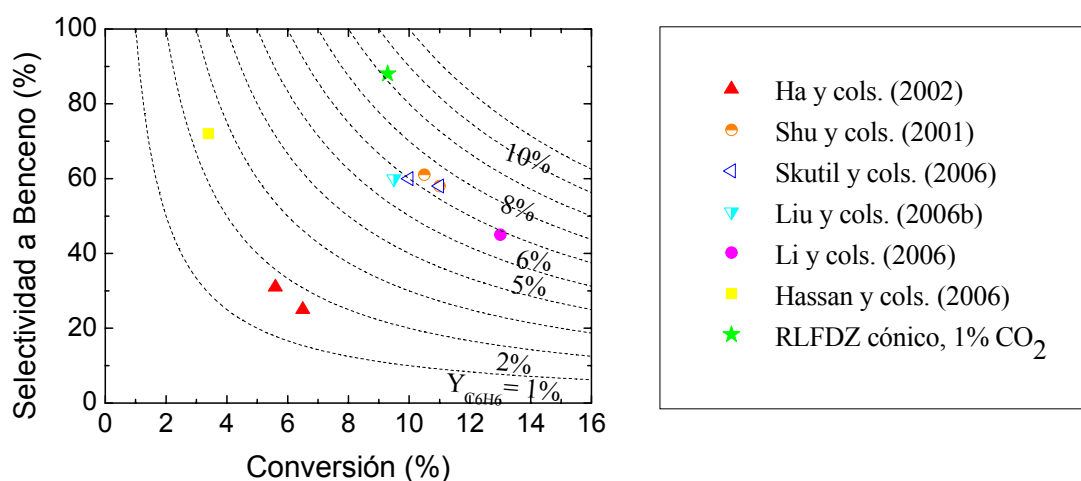


Figura III. 26. Comparación entre los mejores resultados obtenidos en el presente trabajo y los resultados de otros autores encontrados en literatura.

En todos los casos que se presentan en la Figura III. 26 se ha observado desactivación del catalizador por coque, mientras que en el RLFZD, y concretamente el modelo cónico, proporciona un sistema continuo al mismo tiempo que permite obtener elevadas conversiones de metano y altas selectividades a BTX, principalmente a benceno, eliminando la necesidad de trabajar en ciclos reacción-regeneración de gran coste económico.

III. 5. BIBLIOGRAFÍA

Burns S., Hargreaves J. S. J., Pal P., Parida K. M., Parija S., The effect of dopants on the activity of MoO₃-ZSM-5 catalysts for the dehydroaromatization of methane // *Catal. Today*,. - 2006. - Vol. 114. - págs. 383-387.

Choudhary V. R., Devadas P., Kinage A. K., Guisnet M., Influence of binder on the acidity and performance of H-Gallosilicate (MFI) zeolite in propane aromatization // *Appl. Catal. A: General*,. - 1997. - Vol. 162. - págs. 223- 233.

Corella J., Bilbao R., Increase of the gas conversion in a fluidized bed by enlarging the cross section of the upper zone of the bed // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*,. - 1983. - Vol. 22. - págs. 329- 334.

De Lucas A., Valverde J. L., Sánchez P., Dorado F., Ramos M. J., Hydroisomerization of n-octane over platinum catalysts with or without binder // *Appl. Catal. A: General*,. - 2005. - Vol. 282. - págs. 15- 24.

Dorado F., Romero R., Cañizares P., Influence of Clay Binders on the Performance of Pd/HZSM-5 Catalysts for the Hydroisomerization of n-Butane // *Ind. Eng. Chem. Res.*,. - 2001. - Vol. 40. - págs. 3428- 3434.

Dorado F., Romero, R., Cañizares, P., Romero, A., Influence of palladium incorporation technique on n-butane hydroisomerization over HZSM-5/bentonite catalysts // *Appl. Catal. A: General*,. - 2004. - Vol. 274. - págs. 79-85.

Duprez D., Hadj-Aissa M., Barbier J., Effect of steam on the coking of platinum catalysts: I. Inhibiting effect of steam at low partial pressure for the dehydrogenation of cyclopentane and the coking reaction // *Appl. Catal. A: General*,. - 1989a. - Vol. 49. - págs. 67- 74.

Duprez D., Hadj-Aissa M., Barbier J., Effect of steam on the coking of platinum catalysts: II. Kinetics // *Appl. Catal. A: General*,. - 1989b. - Vol. 49. - págs. 75- 82.

Folkins H. O., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry //. - 1998. - Vol. A3 : págs. 475- 505.

Fougerit J. M., Grep N. S, Guisnet M., Amigues P., Duplan J. L, Hugues F., Effect of the binder on the properties of a mordenite catalyst for the selective conversion of methanol into light olefins // *Studies in surface science and catalysis*,. - 1994. - Vol. 84. - págs. 1723- 1730.

Gentry J. C., Benzene production and economics: a review // *Asia-Pac. J. chem. Eng.*, - 2007. - Vol. 2. - págs. 272- 277.

Ha V. T. T., Tiep L. V., Meriaudeau P., Naccache C., Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, - 2002. - Vol. 181. - págs. 283- 290.

Hassan A., Sayari A., Highly active, selective and stable Mo/Ru- HZSM-5 catalysts for oxygen-free methane aromatization // *Appl. Catal. A: General.* - 2006. - Vol. 297. - págs. 159- 164.

Iliuta M. C., Iliuta I., Grandjean B. P. A., Larachi F., Combating deactivation in methane non-oxidative dehydrocyclization via hydrogen feed pulsing // *Int. J. of Chem. Reactor Eng.* - 2003. - Vol. 1. - pág. A33.

Imagilov Z. R., Matus V. E., Tsikoza L. T., Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives // *Energy Environ. Sci.*, - 2008. - Vol. 1. - págs. 526- 541.

Kawatra S. K., Ripke S. J., Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization // *Ind. Eng. Chem. Res.*, - 2002. - Vol. 65. - págs. 141-149.

Kogan S. B., Schramm H., Herskowitz M., Dehydrogenation of propane on modified Pt/ θ -alumina. Performance in hydrogen and steam environment // *Appl. Catal. A: General.* - 2001. - Vol. 208. - págs. 185- 191.

Larachi F., Oudghiri-Hassani H., Iliuta M. C., Grandjean B. P. A., McBreen P. H., Ru-Mo/HZSM-5 catalyzed methane aromatization in membrane reactors // *Catal. Lett.*, - 2002. - Vol. 84. - págs. 183- 192.

Li B., Li S., Li N., Chen H., Zhang W., Bao X., Lin B., Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization // *Microporous and Mesoporous Mater.*, - 2006. - Vol. 88. - págs. 244- 253.

Liu H., Bao X., Xu Y., Methane dehydroaromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: Identification and preparation of the Mo active species // *J. Catal.*, - 2006a. - Vol. 239. - págs. 441- 450.

Liu H., Shen W., Bao X., Xu Y., Identification of Mo active species for methane dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: 1H

MAS NMR and EPR investigations // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, - 2006b. - Vol. 244. - págs. 229- 236.

Liu S., Ohnishi R., Ichikawa M., Promotional role of water added to methane feed on catalytic performance in the methane dehydroaromatization reaction on Mo/HZSM-5 catalyst // *J. Catal.*, - 2003. - Vol. 220. - págs. 57- 65.

Liu Z., Nutt M. A., Iglesia E., The effects of CO₂, CO and H₂ co-reactants on methane reactions catalyzed by Mo-HZSM-5 // *Catal. Lett.*, - 2002. - Vol. 81. - págs. 271- 279.

Ma D., Shu Y., Bao X., Xu Y., Methane dehydro-aromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the Mo species on/in the HZSM-5 zeolite // *J. Catal.*, - 2000. - Vol. 189. - págs. 314- 325.

Ma D., Wang D., Su L., Shu H. Y., Xu Y., Bao X., Carbonaceous deposition on Mo/HMCM-22 catalysts for methane aromatization: A TP technique investigation // *J. Catal.*, 2002. - Vol. 208. - págs. 260- 269.

Mériaudeau P., Tiep L. V., Ha V. T. T., Naccache C., Szabo G., Aromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalyst: on the possible reaction intermediates // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, - 1999. - Vol. 144. - págs. 469-471.

Ohnishi R., Liu S., Fong Q., Wang L., Ichikawa M., Catalytic Dehydrocondensation of methane with CO and CO₂ toward benzene and naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5 // *J. Catal.*, - 1999. - Vol. 182. - págs. 92-103.

Shu Y., Ichikawa M., Catalytic dehydrocondensation of methane towards benzene and naphthalene on transition metal supported zeolite catalysts: templating role of zeolite micropores and characterization of active metallic sites // *Catal. Today*, - 2001. - Vol. 71. - págs. 55- 67.

Skutil K., Taniewski M., Indirect methane aromatization via oxidative coupling, products separation and aromatization steps // *Fuel Processing Tech.*, - 2007. - Vol. 88. - págs. 877- 882.

Tan P. L., Au C. T., Lai S. Y., Effects of acidification and basification of impregnating solution on the performance of Mo/HZSM-5 in methane aromatization // *Appl. Catal. A: General*. - 2007. - Vol. 324. - págs. 36-41.

Wang D., Lunsfor J. H., Rosynek M. P., Characterization of a Mo/HZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene // *J. Catal.* - 1997. - Vol. 169. - págs. 347- 358.

Wang L., Tao L., Xie M., Xu G., Huang J., Xu Y., Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing condition // *Catal. Lett.*, - 1993. - Vol. 21. - págs. 35- 41.

Xu Y., Bao X., Lin L., Direct conversion of methane under nonoxidative conditions // *J. Catal.*, - 2003. - Vol. 216. - págs. 386-395.

Yao B., Chen J., Liu D., Fang D., Intrinsic kinetics of methane aromatization under non-oxidative conditions over modified Mo/HZSM-5 catalysts // *J. Natur. Gas Chem.* - 2008. - Vol. 17. - págs. 64-68.

Yuan S., Li J., Hao Z., Feng Z., Xin Q., Ying P., Li C., The effect of oxygen on the aromatization of methane over the Mo/HZSM-5 catalyst // *Catal. Lett.*, - 1999. - Vol. 63. - págs. 73- 77.

Zhang C. L., Li S. A., Yuan Y., Zhang W. X., Wu T. H., Lin L. W., Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites // *Catal. Lett.*, - 1998. - Vol. 56. - págs. 207- 213.

IV

DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA

DE PROPANO

IV. 1. INTRODUCCIÓN.....	121
IV. 1. 1. Principal Producto de Reacción: El Propileno.....	125
IV. 1. 2. Catalizador utilizado	127
IV. 1. 3. Mecanismo de Reacción	128
IV. 1. 4. Objetivo.....	129
IV. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	131
IV. 2. 1. Tipos de Reactores	132
IV. 2. 2. Procedimiento Experimental.....	136
IV. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y LA MEMBRANA DE FIBRA HUECA.....	138
IV. 3. 1. Síntesis del Catalizador y de la Membrana de Fibra Hueca.....	138
IV. 3. 2. Caracterización del Catalizador y de la Membrana de Fibra Hueca.....	141
IV. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	149
IV. 4. 1. Efecto de la Masa de Catalizador en la Zona de Reacción	150
IV. 4. 2. Efecto de la Presión Parcial de Oxidante (O ₂)	151
IV. 4. 3. Efecto de la Temperatura	157
IV. 4. 4. Comparación de los Diferentes Modelos de Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas.....	161
IV. 4. 5. Estudio de la Desactivación por Formación de Coque	163
IV. 4. 6. Comparación de los Resultados Obtenidos con Otros Sistemas de Reacción	165
IV. 5. BIBLIOGRAFÍA	168

IV

DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO

IV. 1. INTRODUCCIÓN

El fuerte incremento en la demanda de olefinas ligeras (Cosyns cols, 1998) ha supuesto un notable desarrollo de nuevos procesos alternativos a los procesos petroquímicos tradicionales (reformado con vapor y craqueo catalítico) en los que dichas olefinas ligeras se obtienen como subproductos. Así, según el informe de Cosyns y cols. (1998) la creciente demanda de propileno sobrepasará la del etileno a pesar de que se predice que el consumo de etileno se va a duplicar hacia el año 2015. Por tanto, se requieren procesos en los que se disponga de flexibilidad y aumenten las proporciones propileno/etileno producidas sin afectar la producción de etileno. La disponibilidad creciente de alcanos de cadena más corta, producto de la legislación medioambiental más exigente, ha hecho de los procesos de deshidrogenación una alternativa económicamente atractiva.

Los procesos convencionales de deshidrogenación catalítica se encuentran con varias dificultades como las que se enumeran a continuación (Cavani y cols., 1995):

- limitaciones de equilibrio termodinámico en la conversión del propano
- formación de subproductos en reacciones laterales como el craqueo térmico, debido a la elevada temperatura de trabajo
- necesidad de suministrar gran cantidad de calor a temperaturas por encima de las de reacción porque se trata de reacciones fuertemente endotérmicas
- formación de coque sobre la superficie que ocasiona la desactivación del catalizador y obliga a realizar una frecuente regeneración del mismo

Todo ello dificulta el proceso de operación, siendo necesario un esfuerzo en el desarrollo de nuevos diseños del reactor a utilizar (Van Sint Annaland y cols., 2001). En esta línea, se plantea estudiar en este trabajo el reactor de lecho fluidizado de dos zonas combinado con una membrana de fibra hueca de Pd.

Hoy en día, los reactores de membrana constituyen una de las herramientas más poderosas para alcanzar objetivos de proceso como pueden ser la reducción de costes, el aumento de la seguridad y el desarrollo de tecnologías sostenibles. Sin embargo, a pesar de que se han logrado amplias mejoras con las membranas poliméricas en procesos que transcurren a bajas temperaturas (Gander y cols., 2000; Rios y cols., 2004), las dificultades con las que se ha encontrado la aplicación de las membranas inorgánicas son importantes, y ello ha impedido su uso a nivel industrial (Tennison, 2000). No obstante, estas últimas son las únicas capaces de soportar las altas temperaturas requeridas en muchos de los procesos catalíticos, lo que justifica los grandes

esfuerzos que se están realizando en todo el mundo con el objetivo de desarrollar reactores de membrana basados en diferentes tipos de membranas inorgánicas, por ejemplo metálicas (Basile y cols., 2008), con materiales microporosos (Gorgojo y cols., 2008; Ayrál y cols., 2008) o con materiales cerámicos no porosos (Fontaine y cols., 2008), etc...

El reactor de membrana basado en membranas inorgánicas ha sido ampliamente estudiado con el fin de eliminar un producto de la mezcla de reacción. Si la conversión de equilibrio de la reacción está limitada termodinámicamente, retirando uno de los productos se incrementa la conversión por desplazamiento del equilibrio. Para ello se requiere permeoselectividad de los productos sobre los reactantes (Itoh y cols., 1989). Las aplicaciones más comunes de este tipo de reactor son las reacciones de reformado para la producción de H_2 , y los procesos de deshidrogenación de alcanos (Sheintuch y cols., 1996; Tsotsis y cols., 1992). En estos casos, el producto (H_2) generado permea a través de la membrana donde es retirado. Dentro de esta categoría, los reactores de membrana basados en Pd son los más estudiados. Hace ya varias décadas que el grupo de Gryaznov propuso su utilización (Basile y cols., 2008), pero todavía no se han implantado industrialmente. Uno de sus principales problemas es su elevado coste, lo que se podría solucionar si se emplea solamente una capa delgada de Pd sobre un soporte (aproximadamente unos 2 μm de espesor). De este modo se incrementa la permeabilidad y se disminuyen los costes, pasando a ser el soporte cerámico el principal factor que determina el coste final. Un segundo inconveniente de los reactores de membrana, y en particular de aquellos en los que se retira hidrógeno del medio de reacción para aumentar la conversión, es la tendencia al aumento de formación de materiales carbonosos (coque). Este hecho se ha observado en muchos casos, y debido a la rápida desactivación causada por el

coque se observa un descenso continuo en la conversión (Hou y cols., 1999; Pedernera y cols., 2007; Schafer y cols., 2003).

En este capítulo se propone el empleo de un caso particular de membrana de Pd denominado membrana de fibra hueca de Pd, que proporciona una elevada relación superficie/volumen, lo que podría mejorar los resultados obtenidos con membranas en las que se ha depositado Pd sobre un soporte tubular cerámico. Además, dado que la cantidad de material cerámico por unidad de superficie en este tipo de membranas es menor, su uso puede suponer una significativa reducción de los costes. Por lo tanto, dichas membranas se plantean como una alternativa prometedora para el desarrollo de los reactores de membrana. La síntesis de membranas de fibra hueca se realiza mediante deposición por “spinning” de una mezcla de precursores, en el que las partículas de cerámica están uniformemente dispersas en una solución de aglomerantes poliméricos. Este proceso ha sido ya utilizado anteriormente en varias aplicaciones (Ismail y Li, 2008). Si además este tipo de membrana de fibra hueca se combina con un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), que constituye un sistema diseñado para contrarrestar la desactivación del catalizador, se podría llegar a superar las limitaciones anteriormente mencionadas. Como se ha explicado anteriormente, en este tipo de reactor la mezcla oxígeno-inertes se alimenta a la parte inferior del mismo (donde se produce la combustión del coque), y el flujo de hidrocarburo se introduce en un punto intermedio del lecho (produciéndose la reacción en la zona superior), creándose de esta forma dos zonas en el lecho con distinta atmósfera reactiva. La circulación de sólido entre ambas zonas permite alcanzar el estado estacionario cuando la mayor parte del oxígeno se consume en la zona inferior del lecho (Herguido y cols., 2005).

La incorporación de una membrana a un reactor de lecho fluidizado ha sido objeto de varios estudios (Deshmukh y cols., 2007), pero es en este trabajo

donde se describe por primera vez la combinación de un tipo de reactor en el que en la zona inferior se lleve a cabo la regeneración del catalizador (RLFDZ) con una membrana de fibra hueca de Pd para la deshidrogenación catalítica de un alcano (propano). Este reactor trifuncional puede proporcionar una alternativa ventajosa con respecto a otro tipo de reactores en cuanto a que es posible fusionar los efectos beneficiosos de ambos sistemas:

- La membrana de fibra hueca de paladio permite un aumento de la conversión mediante la eliminación de hidrógeno.
- El RLFDZ contrarresta el aumento de desactivación provocada por la menor presión parcial de hidrógeno.

IV. 1. 1. PRINCIPAL PRODUCTO DE REACCIÓN: EL PROPILENO

El propileno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$) constituye una de las principales olefinas ligeras, siendo la primera materia prima petroquímica que se empleó a escala industrial y que se usó, ya hace más de 70 años, en la producción de isopropanol. Sin embargo, parte del gran desarrollo y expansión del propileno desde 1965 se debe al etileno, ya que es un subproducto en su fabricación, lo que le ha abierto muchas áreas en la industria química.

Se produce casi enteramente como un co-producto, junto con el etileno y otras olefinas, bien mediante procesos de craqueo con vapor de hidrocarburos, bien en procesos de refinería (principalmente el craqueo catalítico), como el FCC, Visbreaking o Coking. Como consecuencia de ello, la producción de propileno queda determinada en gran medida no sólo por su demanda, sino también por la del etileno y la de los productos de refinería. A nivel mundial, la relación de producción etileno/propileno es aproximadamente de 2/1, con variaciones según los países que dependen de la relación propileno de craqueo con vapor/propileno de refinería, y del tipo de alimentación utilizada.

La producción global de propileno para uso químico aumentó de manera muy importante durante la década de los 80 con un incremento promedio del de 5,7 % anual entre 1980 y 2000 y, como se muestra en la Figura IV. 1, donde se representa la previsión de crecimiento de la demanda de propileno entre 1990 y 2010, se espera que este continúe en pleno ascenso. Por ello, hay una tendencia a trabajar con condiciones de craqueo menos severas en las plantas de craqueo por vapor para así aumentar la producción de propileno. El elevado coste económico de separación y purificación del propileno producido y, el incremento en el consumo de éste, ha hecho aumentar la demanda de procesos para la producción de propileno por deshidrogenación catalítica de propano.

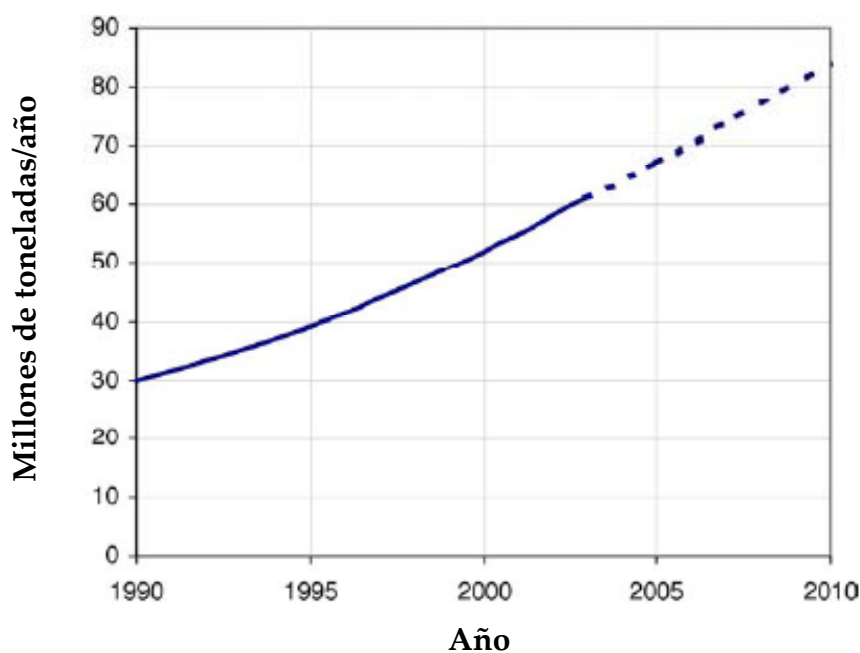


Figura IV. 1. Previsión del crecimiento de la demanda de propileno (1990-2010). Corma y cols., 2005.

La producción anual de propileno en el año 2006 fue aproximadamente de 70 millones de toneladas. La distribución aproximada del consumo de propileno en la industria química se muestra en la Figura IV. 2.

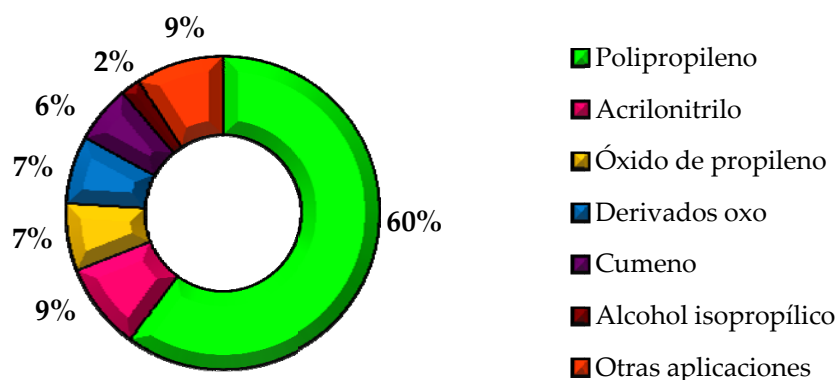


Figura IV. 2. Distribución del consumo de propileno.

IV. 1. 2. CATALIZADOR UTILIZADO

Los procesos catalíticos de deshidrogenación de propano se pueden diferenciar en dos clases, los basados en platino y los basados en cromo como fase activa. Dos de las más importantes tecnologías disponibles actualmente de forma comercial son el proceso Oleflex, desarrollado por UOP, que utiliza un catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ y, el proceso Catofin, desarrollado por Air Products, que emplea un catalizador de Cr₂O₃/Al₂O₃ (Schäfer y cols., 2003). Ambos procesos trabajan a temperaturas de alrededor de 550 °C y bajas presiones, y en ambos se observa desactivación por coque, haciendo necesaria una regeneración del catalizador. No obstante, mientras que en el primero de los casos (Oleflex) la duración de un ciclo es de 7 h (Bhasin y cols., 2001), en el segundo (Catofin) la duración del ciclo solamente es entre 15- 30 min (Ertl y cols., 1998).

Por ello, se han enfocado números estudios a la mejora tanto de la estabilidad como de la actividad del catalizador en la reacción de deshidrogenación de propano. Muchos de estos estudios se basan en la utilización de catalizadores bimetalicos compuestos por un metal noble (principalmente platino) y un metal inactivo (como Sn, Ge o Pb), ya que se ha demostrado que dichos catalizadores exhiben una alta actividad en el proceso de hidrogenación-deshidrogenación. Normalmente se suelen utilizar óxidos con

carácter ácido como soporte (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), puesto que proporcionan una alta dispersión y estabilidad de la fase metálica (De Miguel y cols., 1996). No obstante, estas propiedades ácidas del soporte pueden catalizar reacciones laterales indeseadas (cracking y polimerización). Es por esta razón que se han publicado varios trabajos que proponen la utilización de un metal básico (Li, Ba, K o Ca) con objeto de disminuir la acidez del soporte y por tanto inhibir o al menos mitigar la desactivación del catalizador por formación de coque (Tasbihi y cols., 2007).

El grado de oxidación del estaño puede variar entre Sn^{4+} , Sn^{2+} o Sn^0 , lo que origina la complejidad de este catalizador. El estado de oxidación del estaño va a depender de la carga, la temperatura de pretratamiento y la presencia de aditivos (Handi y cols., 1990). Asimismo, se pueden formar diferentes tipos de aleaciones Pt-Sn (se han identificado cinco tipos de aleaciones Pt-Sn estables: PtSn , PtSn_2 , PtSn_4 , Pt_2Sn_3 y Pt_3Sn (Balakrishnan y cols., 1991)) cuando los metales se encuentran suficientemente próximos. Esto ya fue confirmado por Bacaud y cols. (1981) a partir de trabajos de caracterización in situ.

IV. 1. 3. MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción que se ha propuesto en trabajos previos (Gascón, 2006; Lobera y cols., 2008) para la deshidrogenación de propano se esquematiza en la Figura IV. 3.

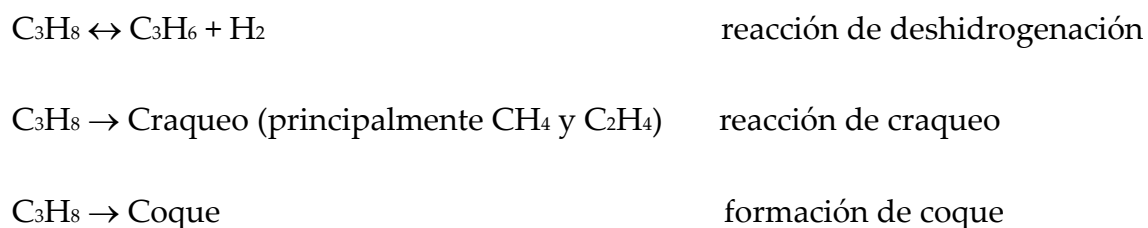


Figura IV. 3. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación de propano.

Dicha reacción es altamente endotérmica ($\Delta H = 120 \text{ kJ/mol}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y está fuertemente limitada por el equilibrio termodinámico. Como puede observarse en la Figura IV. 4, se requieren temperaturas de aproximadamente $550 \text{ }^\circ\text{C}$ para lograr conversiones de alrededor del 50 %.

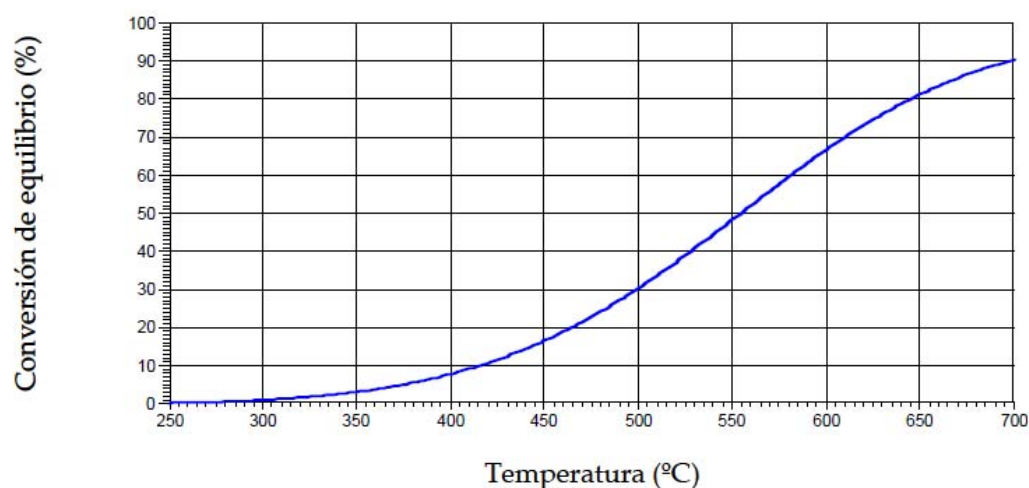


Figura IV. 4. Evolución de la conversión de equilibrio con la temperatura para la deshidrogenación de propano.

La necesidad de trabajar a altas temperaturas puede contribuir al desarrollo de reacciones laterales como el craqueo térmico o la formación de coque, que se encuentran favorecidas tanto termodinámicamente como cinéticamente frente a la reacción principal (deshidrogenación), provocando no sólo la reducción progresiva de la actividad del catalizador, sino también la disminución de la selectividad a propileno. Lo que provoca entre otras la necesidad de realizar una regeneración periódica del catalizador.

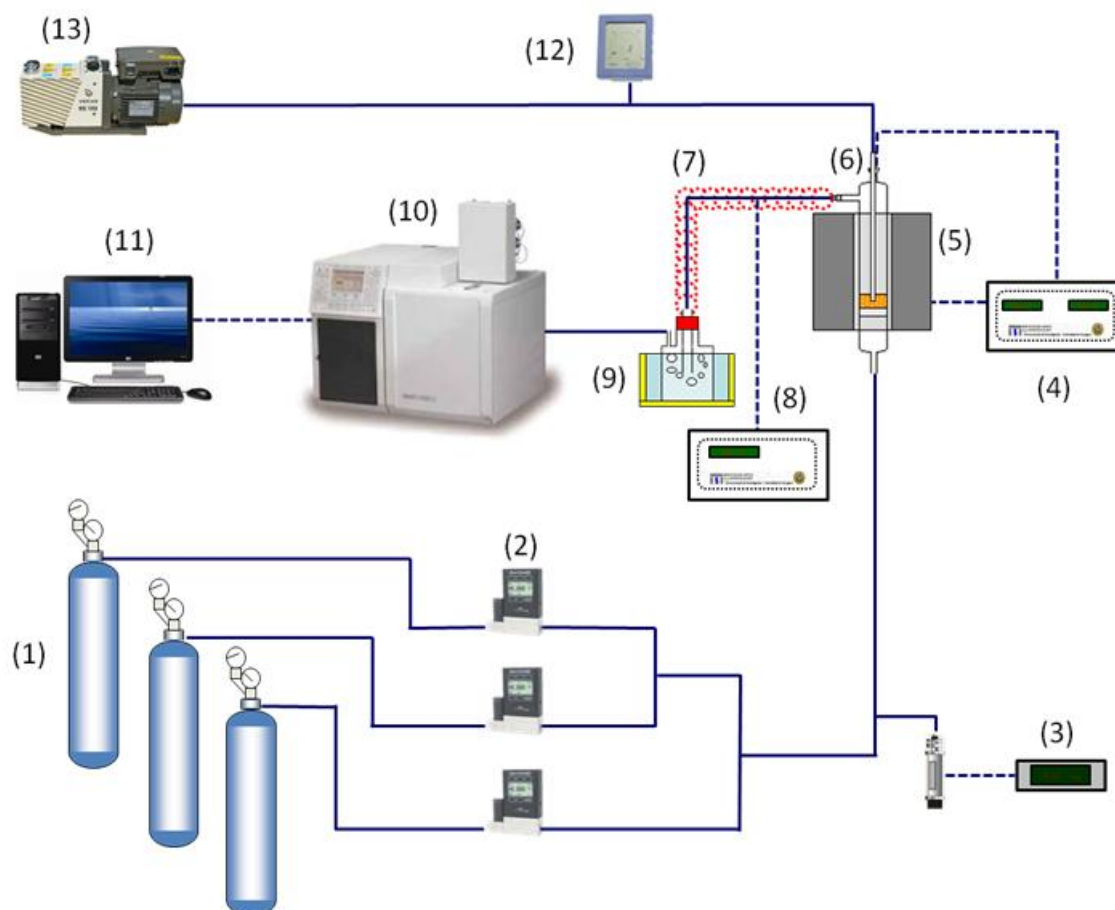
IV. 1. 4. OBJETIVO

El objetivo principal de este estudio es el desarrollo del reactor de lecho fluidizado de dos zonas en la deshidrogenación catalítica de propano sobre un catalizador comercial de platino, donde el catalizador está sujeto a etapas alternativas de oxidación del coque y reacción. Esto permite la mejora de la

deshidrogenación de propano, puesto que de este modo se puede operar en continuo realizando “in situ” la regeneración del catalizador. Así mismo, y como aspecto completamente novedoso, se propone la combinación de las membranas de fibra hueca de paladio con el RLFDZ. La finalidad de este nuevo diseño de reactor es, por tanto, explorar la posibilidad de retirar el hidrógeno generado, aumentando así la conversión de equilibrio, al mismo tiempo que se mantiene la actividad del catalizador mediante la regeneración en continuo del mismo.

IV. 2. SISTEMA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo los experimentos fluidodinámicos y el estudio cinético de la deshidrogenación de propano se realizó el diseño y montaje de la planta que se esquematiza en la Figura IV. 5. Los equipos de los que consta se describen en el Apéndice B.



- | | |
|---|---|
| 1.- Almacenamiento gases | 8.- Controlador de T ^a (resistencia) |
| 2.- Medidor controlador de flujo | 9.- Condensador |
| 3.- Medidor de presión | 10.- Cromatógrafo de gases |
| 4.- Controlador de T ^a (horno) | 11.- Sistema de recogida de datos |
| 5.- Horno | 12.- Medidor de vacío |
| 6.- Reactor | 13.- Bomba de vacío |
| 7.- Resistencia eléctrica | |

Figura IV. 5. Esquema del sistema experimental.

IV. 2. 1. TIPOS DE REACTORES

A continuación se describen los tres diseños diferentes de reactor utilizados, en función del estudio realizado. Especial atención se va a dar a la descripción de la combinación de la membrana de fibra hueca de paladio con el RLFDZ, debido a su gran novedad.

IV. 2. 1. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

El estudio fluidodinámico se realizó con un reactor de lecho fluidizado (Figura IV. 6a) consiste en un tubo de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 31 cm de longitud, que posee una placa de cuarzo sinterizado con poros de entre 40 y 90 μm situada en la parte inferior del mismo, y que actúa como distribuidor.

IV. 2. 1. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CAMBIO DE SECCIÓN

El estudio cinético previo se llevó a cabo con un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con cambio de sección (Figura IV. 6b), que consiste en la combinación de dos tubos de cuarzo de diferente sección: el de la zona inferior posee un $\varnothing_{\text{int}}=1,8$ cm, y el de la zona superior un $\varnothing_{\text{int}}=2,8$ cm. La longitud total de dicho reactor es de 31 cm y posee una placa de cuarzo sinterizado con poros de entre 40 y 90 μm en la parte inferior del reactor, que se usa como distribuidor. La alimentación de reactivos se ha efectuado mediante una sonda móvil de cuarzo introducida por la parte superior del reactor, creándose de este modo dos zonas con distinta atmósfera reactiva.

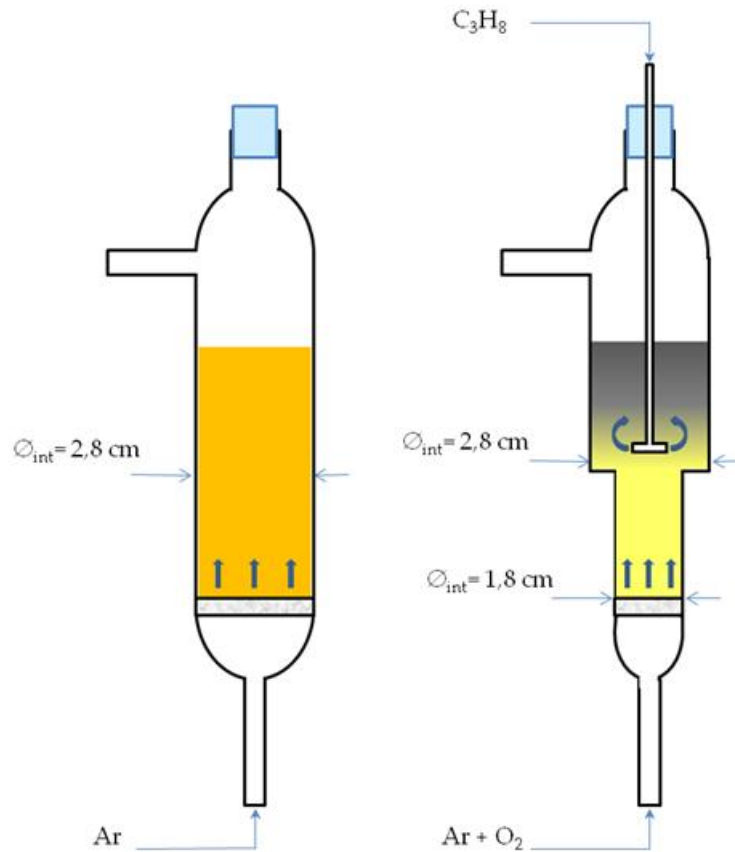


Figura IV. 6. a) Esquema del reactor de lecho fluidizado; b) Esquema del RLFDZ con cambio de sección.

IV. 2. 1. 3. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS COMBINADO CON UNA MEMBRANA DE FIBRA HUECA

El reactor de lecho fluidizado de dos zonas combinado con una membrana de fibra hueca compone el elemento más destacado e interesante del sistema experimental utilizado.

Dicho reactor (Figura IV. 7a) se compone de dos tubos de cuarzo de diferente sección conectados por un elemento intermedio de sección variable: la zona inferior posee un diámetro interno de 1,8 cm y la zona superior de 2,8 cm. Este cambio de sección permite disponer de un mayor control de los caudales y de las velocidades de circulación de los distintos flujos de la alimentación. En la parte inferior del reactor se dispone de una placa de cuarzo sinterizado, con diámetro de poros entre 40 y 90 μm , que actúa como distribuidor. La

alimentación de los reactivos a mitad de lecho se realiza a través de un anillo distribuidor, que consta de 6 orificios, situado en la zona de cambio de sección (Figura IV. 7b).

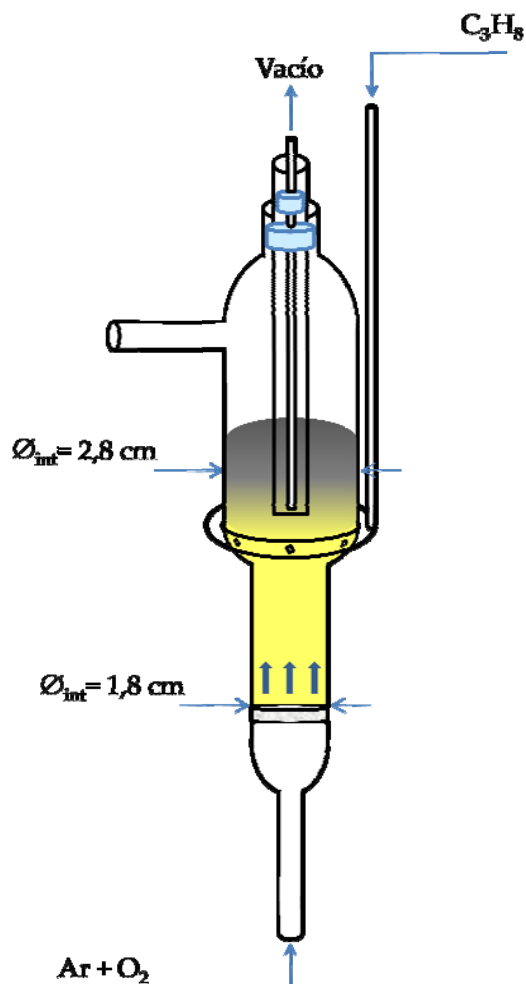


Figura IV. 7. a) Esquema del reactor de lecho fluidizado de dos zonas combinado con una membrana de fibra hueca

La fibra hueca de paladio se coloca en el interior de un tubo de alúmina, de 1 cm de diámetro externo y un tamaño de poro de $3 \mu\text{m}$, con el fin de que las partículas de catalizador no la erosionen ni dañen. La conexión entre la membrana de fibra hueca y el tubo protector se efectúa mediante un tapón de teflón (Figura IV. 8a y b). Asimismo, las conexiones entre el tubo protector y la tubería de conexión a la bomba de vacío y, entre el tubo protector y el reactor de

cuarzo (en la zona fría) se realizan mediante sendas uniones de silicona (Figura IV. 8c y d).

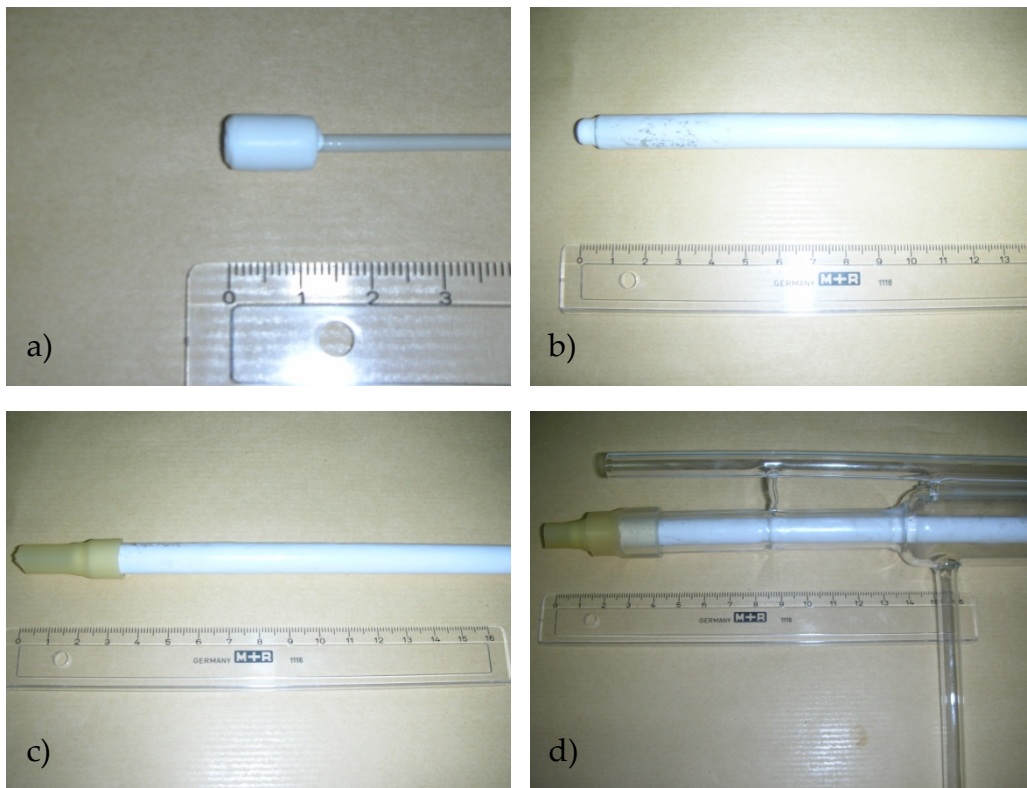


Figura IV. 8. a) Membrana de fibra hueca y tapón de teflón. b) Conexión entre membrana de fibra hueca y tubo protector. c) Unión entre tubo protector y bomba de vacío. d) Conexión entre tubo protector y reactor de cuarzo.

Una de las características ventajosas de este reactor consiste en que, a priori, resuelve un problema típico de los procedimientos con recuperación de hidrógeno. La combinación de una membrana selectiva al hidrogeno con un reactor de dos zonas permite conjugar en un solo dispositivo dos ventajas complementarias. El reactor de membrana permite aumentar la conversión de equilibrio de la reacción, tal como es bien conocido (Mallada y Menéndez, 2008), y en el caso de reacciones en las que se produce hidrógeno, éste se puede retirar del medio de reacción mediante membranas de paladio o sus aleaciones, o mediante membranas cerámicas densas, selectivas a hidrógeno, tal como se ha descrito en reactores de lecho fijo. Sin embargo un inconveniente habitual de los reactores de membrana en los que se retira hidrógeno del medio de reacción es

que aumenta la velocidad de desactivación del catalizador, formándose materiales carbonosos, como coque. Al combinar el reactor de membrana con el reactor de lecho fluidizado de dos zonas, se evita el problema de la desactivación del catalizador, ya que éste se puede regenerar en continuo, manteniendo la ventaja del reactor de membrana, consistente en que se alcanza una mayor conversión que en un reactor convencional de lecho fijo, puesto que al retirar el hidrógeno, que es un producto de la reacción, ésta se desplaza hacia el aumento de la formación de productos.

IV. 2. 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en la realización de los experimentos de deshidrogenación de propano presentados a lo largo de este capítulo.

En primer lugar se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada. A continuación, se procede al calentamiento en flujo de inerte hasta la temperatura de reacción con una rampa de, aproximadamente, 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura se comienza a alimentar los reactivos gaseosos (CH₄, N₂ y O₂) mediante controladores de flujo másico. La alimentación de reactivos a una altura intermedia del reactor se realiza mediante una sonda de cuarzo. El control de temperatura se efectúa a través de un termopar de tipo K alojado en el interior del lecho de catalizador. La tubería de salida del reactor se mantiene a aproximadamente 250 °C mediante resistencias eléctricas para evitar fenómenos de condensación. Posteriormente, la corriente de salida se hace pasar a través de un condensador inmerso en un baño de hielo donde queda retenida el agua generada en el proceso.

En la configuración de RLFZ combinado con membrana de fibra hueca se ha realizado una conexión entre ésta y una bomba de vacío. Asimismo se ha

utilizado un medidor de vacío con el fin de determinar el vacío realizado en el lado del permeado.

El análisis de los productos de reacción y reactivos no convertidos se realiza mediante cromatografía de gases.

IV. 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y LA MEMBRANA DE FIBRA HUECA

En este aparatado se describe el catalizador empleado para llevar a cabo el estudio de la reacción de deshidrogenación catalítica de propano, junto con la membrana de fibra hueca utilizada en la separación de la corriente de hidrógeno generada en dicha reacción.

IV. 3. 1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR Y DE LA MEMBRANA DE FIBRA HUECA

IV. 3. 1. 1. CATALIZADOR COMERCIAL.

El catalizador utilizado en los experimentos de deshidrogenación de propano para producir propileno es un catalizador comercial, especialmente recomendado para deshidrogenación de parafinas y olefinas. El catalizador contiene Pt y Sn soportado sobre alúmina y, se presenta en forma de pellets.

Para acondicionar el catalizador, antes de ser sometido a reacción, se llevó a cabo a un proceso de molienda y tamizado hasta un tamaño de partícula de 100- 200 μm .

IV. 3. 1. 2. MEMBRANA DE FIBRA HUECA

La membrana de fibra hueca fue suministrada por el grupo de investigación de Dr. K. Li, del Imperial College (Reino Unido). Se trata de una membrana de Pd selectiva a hidrógeno, en la que el Pd ha sido depositado directamente sobre un soporte de fibra hueca de Al_2O_3 con una estructura simétrica. El sustrato del que está compuesto la fibra hueca se sintetizó de conformidad con el procedimiento descrito por Tan y cols., (2001). La suspensión para realizar la deposición por “spinning” se prepara a base de partículas de alúmina de distinto tamaño según la relación 1 μm : 0.05 μm : 0.01 μm =7:2:1, N-methyl-2-pirrolidona (NMP HPLC, Rathbone) como disolvente, Arlcel P135 (Uniqema, UK) así como poliestersulfona, (PESf, Radel A-300,

Ameco Performance, USA) como aditivos poliméricos. Después se desgasifica a vacío durante 2 h y, la suspensión se presuriza a 7- 20 psig usando nitrógeno gas y, posteriormente, se extruye utilizando aire como coagulante exterior y agua como coagulante interior (10- 30 mL/min). La fibra hueca resultante se obtiene por sinterización de las fibras precursoras a 1450 °C durante 4 h con rampas de calentamiento-enfriamiento de 5 °C/min. Un extremo de la fibra hueca obtenida se sella con esmalte, mientras que el otro extremo se mantiene abierto y, la superficie externa se esmalta dejando libre aproximadamente unos 6 cm (próximos al extremo sellado), donde se depositará el Pd.

La deposición del Pd y el proceso de activación se llevo a cabo siguiendo el procedimiento reportado por Paglieri y cols., (2003). Se comienza con un proceso de limpieza y activación del soporte de fibra hueca de alúmina mediante un proceso convencional Pd- Sn, que consiste en una serie de inmersiones sucesivas en una disolución de SnCl₂ y PdCl₂ a temperatura ambiente. Entre cada inmersión se realiza una limpieza del soporte con una disolución 0,1 M de agua desionizada y HCl. El proceso de activación se repitió 6 veces, después de lo cual la superficie del substrato tomó un color marrón. Posteriormente se realiza la deposición de la capa de Pd directamente sobre el soporte de fibra hueca, mediante una técnica de “electroless plating”, usando un baño de Pd que posee las características que se muestra en la Tabla IV. 1.

Tabla IV. 1. Características del baño de Pd empleado en “electroless plating”.

Baño de Pd			
<i>Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O (g/l)</i>	4	<i>N₂H₄ (1 M) (ml/l)</i>	5,6
<i>Na₂EDTA 2H₂O (g/l)</i>	40,1	<i>pH</i>	10-11
<i>NH₄OH (28%) (ml/l)</i>	198	<i>Temperatura (°C)</i>	60

IV. 3. 1. 3. MEMBRANA PROTECTORA

Se utilizó un soporte tubular cerámico de α - alúmina porosa (Inocermic) simétrico, con un diámetro interno de 0,65 cm y un diámetro externo de 1 cm. El tamaño de poro es de 3 μm en todo el soporte.

Como paso previo, se realizó la limpieza del soporte que consiste en introducir el tubo en una probeta con agua destilada y calentar hasta ebullición. A continuación, se renueva el agua y se introduce durante al menos una hora en un baño de ultrasonidos (RAYPA® modelo UCI-200, con potencia regulable a dos velocidades y posibilidad de calentamiento hasta 90 °C) calentando a unos 70 °C. Inmediatamente después, se seca en una estufa a 100 °C.

Transcurridas al menos 4 horas, se procede al esmaltado del soporte. Este proceso sirve para impermeabilizar la membrana protectora que no se encuentra inmersa en la zona de reacción. Se utiliza un esmalte comercial (Ducan GL612) diluido con agua destilada, que se aplica con un pincel sobre el soporte por su cara externa. Tras dejarlo secar a temperatura ambiente durante aproximadamente dos horas, se calcina en la mufla a una temperatura de 800 °C durante media hora, y con una velocidad de calentamiento 1°C/min. De esta manera se consigue fijar una longitud permeable igual a la de la membrana de fibra hueca (6 cm). Una vez enfriado el soporte, se comprueba la calidad del esmaltado haciendo pasar una corriente de N_2 a través de sus poros, utilizando una diferencia de presión de 100 kPa. El soporte está sumergido en agua para observar si se ha impermeabilizado totalmente la zona esmaltada y, al mismo tiempo, si el flujo de gas a través de los poros es homogéneo. Si el esmaltado no es eficaz se repite la operación hasta lograr su impermeabilidad, normalmente con dos o tres capas resulta suficiente.

El extremo de la membrana protectora, que se encuentra próximo a la zona permeable, se cierra utilizando el mismo material del que está constituido

el soporte tubular cerámico (α - alúmina), y se esmalta siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, salvo que en este caso se emplea una mezcla de esmalte-polvo de α - alúmina con el fin de asegurar una correcta impermeabilización.

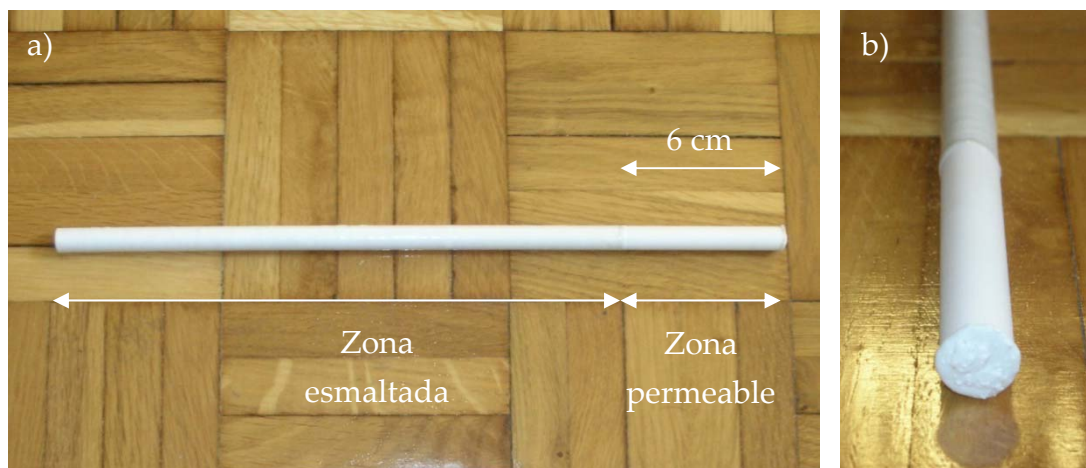


Figura IV. 9. a) Membrana protectora; b) Zona permeable de la membrana protectora y extremo cerrado.

IV. 3. 2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y DE LA MEMBRANA DE FIBRA HUECA

IV. 3. 2. 1. CATALIZADOR COMERCIAL

Con el fin de obtener información acerca de la estructura y las propiedades del catalizador utilizados se han aplicado una serie de técnicas de caracterización, tanto sobre el catalizador fresco como sobre el catalizador usado (después de aproximadamente 100 horas de operación).

Las técnicas de caracterización empleadas son adsorción de N_2 , análisis de reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químicos de espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y estudio fluidodinámico. Dichas técnicas, así como los equipos y dispositivos experimentales empleados se encuentran descritas en el Apéndice A.

IV. 3. 2. 1. 1. ADSORCIÓN DE N₂

La determinación del área superficial B.E.T. del catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃, fresco y usado, no muestra ninguna diferencia importante: en ambos casos se obtienen superficies específicas del orden de 150 m²/g, lo que indicaría que el sólido no sufre un proceso de sinterización relevante.

Tabla IV. 2. Área superficial BET.

Muestra	Área BET experimental (m ² /g)	
	Fresco	Usado
<i>Pt-Sn/Al₂O₃</i>	150,7 ± 0.2 m ² /g	143,7 ± 0.2 m ² /g

IV. 3. 2. 1. 2. ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Las medidas de reducción con hidrógeno a temperatura programada (Figura IV. 10) muestran claramente un pico presente a aproximadamente 100 °C, el cual, de acuerdo con Bariãs y cols. (1996), corresponde con el pico de reducción del Pt. Asimismo, se observa la existencia de un pico en torno a 250 °C atribuible a la reducción del Sn, y de la interacción Pt-Sn (Afonso y cols., 1995; Salmones y cols., 2002). Estos resultados coinciden con lo observado por Tasbihi y cols. (2007), quienes determinaron que la elevada proximidad entre el Pt y el Sn favorece la formación de aleaciones Pt_xSn_y, y que el K afecta significativamente a la interacción entre el Pt y el Sn facilitando la formación de dichas aleaciones. Estos mismos autores (Tasbihi y cols., 2007) encontraron que el K incluso puede llegar a formar aleaciones Pt- K- Sn, lo que se asociaría a la existencia de un tercer pico entre 600- 650 °C.

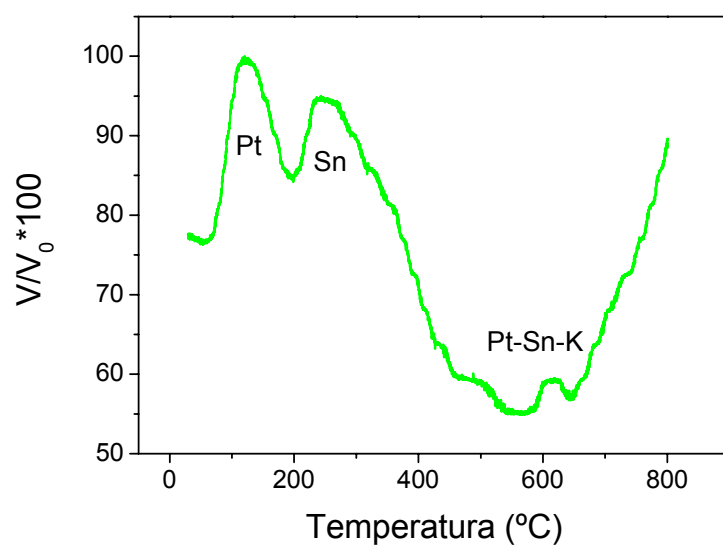


Figura IV. 10. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador comercial.

IV. 3. 2. 1. 3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la Figura IV. 11 se muestra el espectro de XRD obtenido para el catalizador comercial.

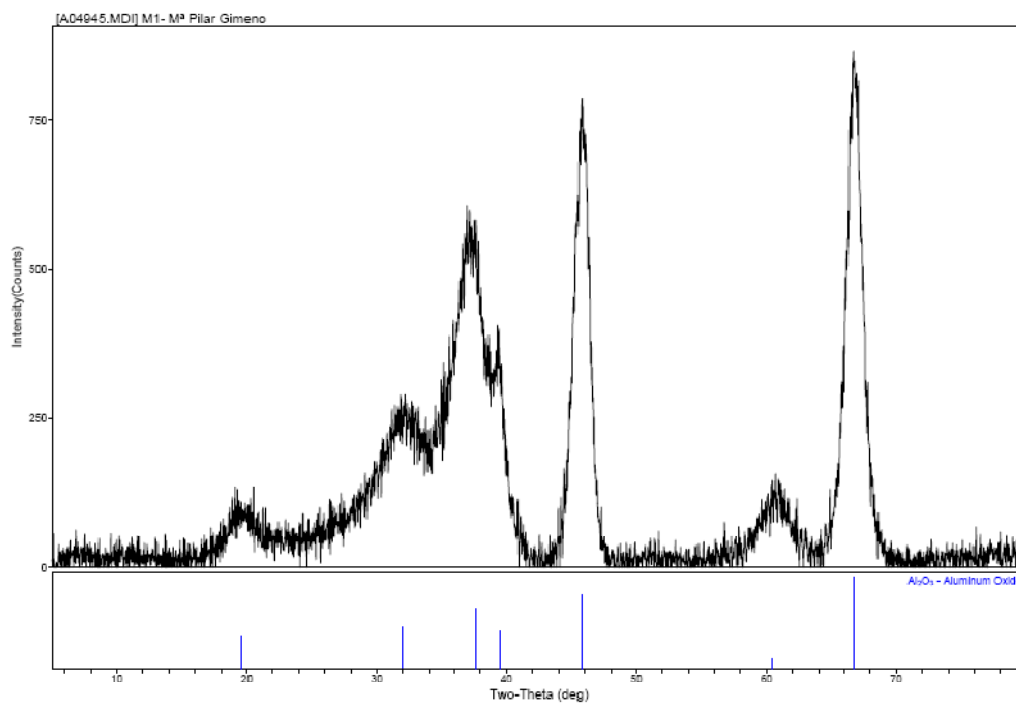


Figura IV. 11. Espectro XRD del catalizador comercial.

Dicho espectro ha sido comparado con los patrones de difracción de la base de datos cristalográfica “International Centre for Diffraction Data”, lo que ha permitido identificar las fases cristalinas presentes. El espectro obtenido presenta el difractograma típico del Al_2O_3 , y no se aprecia la existencia de otras fases relacionadas con el Pt, Sn o K, posiblemente por la baja concentración y la existencia de una elevada dispersión de dichos elementos. Asimismo, se advierte una baja definición de los picos obtenidos, lo que indicaría que se trata de Al_2O_3 poco cristalizada.

IV. 3. 2. 1. 4. ANÁLISIS QUÍMICOS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

Se ha determinado del contenido en Pt, Sn y K presente en el catalizador comercial, para ello se ha empleado la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), descrita en el Apéndice A. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV. 3. Se ha comprobado que el catalizador comercial contenía inicialmente una pequeña cantidad de K.

Tabla IV. 3. Resultado ICP del catalizador comercial.

Muestra	Concentración (% en peso)		
	Pt	Sn	K
<i>Catalizador comercial</i>	0,20	0,24	0,15

IV. 3. 2. 1. 5. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO

La velocidad de mínima fluidización se ha determinado gráficamente a partir del punto de corte entre la curva de pérdida de carga del lecho fijo y la pérdida de carga máxima teórica (véase Apéndice D). En la Figura IV. 12 se muestra la curva de fluidización del catalizador comercial y las condiciones en

que ha sido obtenida, obteniéndose un valor para la velocidad de mínima fluidización de 12,5 cm (STP)/min.

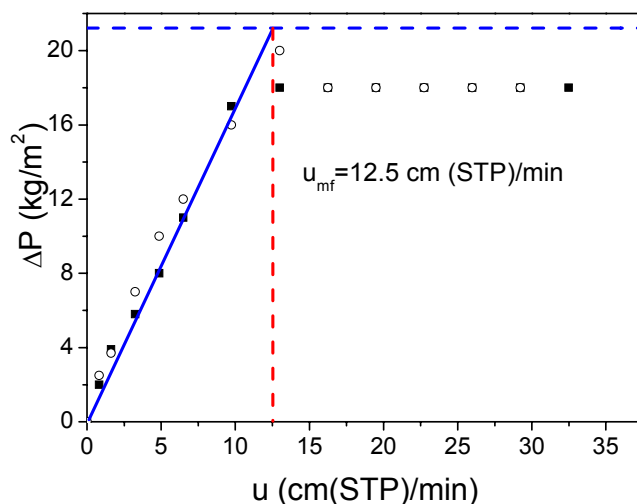


Figura IV. 12. Determinación de la velocidad de mínima fluidización. Condiciones de operación: Gas de fluidización: Ar; $W_{cat}=15$ g; $T^a= 500$ °C.

IV. 3. 2. 2. MEMBRANA DE FIBRA HUECA

Para comprobar las propiedades de la membrana de fibra hueca antes y después de ser sometida a aproximadamente 15 ciclos de calentamiento-enfriamiento y alrededor de 50 h de operación, se han empleado varias técnicas de caracterización: permeación de gases puros y análisis SEM (descrita en el Apéndice A).

IV. 3. 2. 2. 1. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

La magnitud y calidad del flujo de permeación es la propiedad fundamental de cualquier membrana. El estudio de la permeación de hidrógeno fue realizado por el grupo del Dr. K. Li, del Imperial College (Reino Unido). Las membranas de fibra hueca utilizadas son selectivas a H_2 , y su permeación es proporcional a la diferencia de la raíz cuadrada de la presión parcial del gas a ambos lados de la membrana.

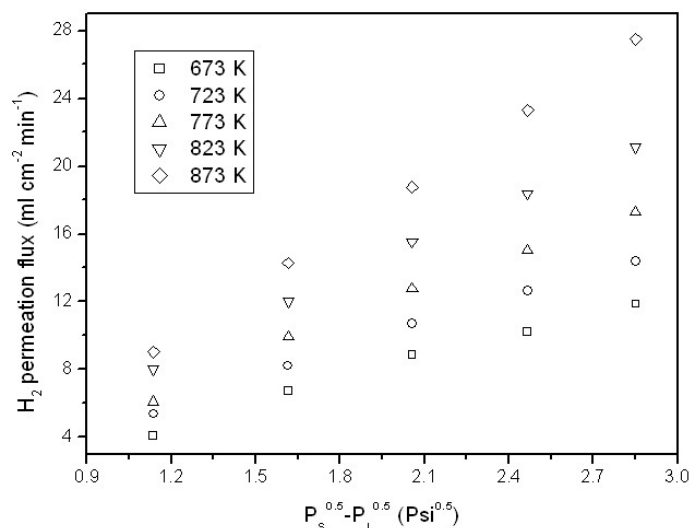


Figura IV. 13. Permeación de las membranas de fibra hueca de Pd.

IV. 3. 2. 2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se ha examinado por microscopía electrónica de barrido la membrana de fibra hueca tanto fresca como usada con objeto de examinar algunas características físicas como la textura y morfología del material. En la Figura IV. 14 se muestran las micrografías tanto de la sección longitudinal como de la sección transversal. El contraste de tonos grises resalta al Pd (mayor masa atómica, más brillante) sobre el soporte de alúmina (menor masa atómica). A partir de la micrografía Figura IV. 14a, se pueden determinar las dimensiones de la membrana de fibra hueca, que presenta un espesor de pared aproximadamente 442 μm , un \varnothing_{ext} de 1,95 mm, \varnothing_{int} de 1,08 mm. En la Figura IV. 14b se puede distinguir la capa de Pd, que posee un espesor de la capa de paladio de alrededor de 4,5 μm .

La magnificación de las zonas donde permanece la lámina de Pd permite visualizar tanto la textura del material como la presencia de defectos en la zona superficial. A simple vista, por comparación de las Figura IV. 14 c y d, se puede apreciar que en la membrana usada se ha producido un desprendimiento de la capa de Pd, lo que provocó que se produjera una pérdida de la selectividad al H_2 .

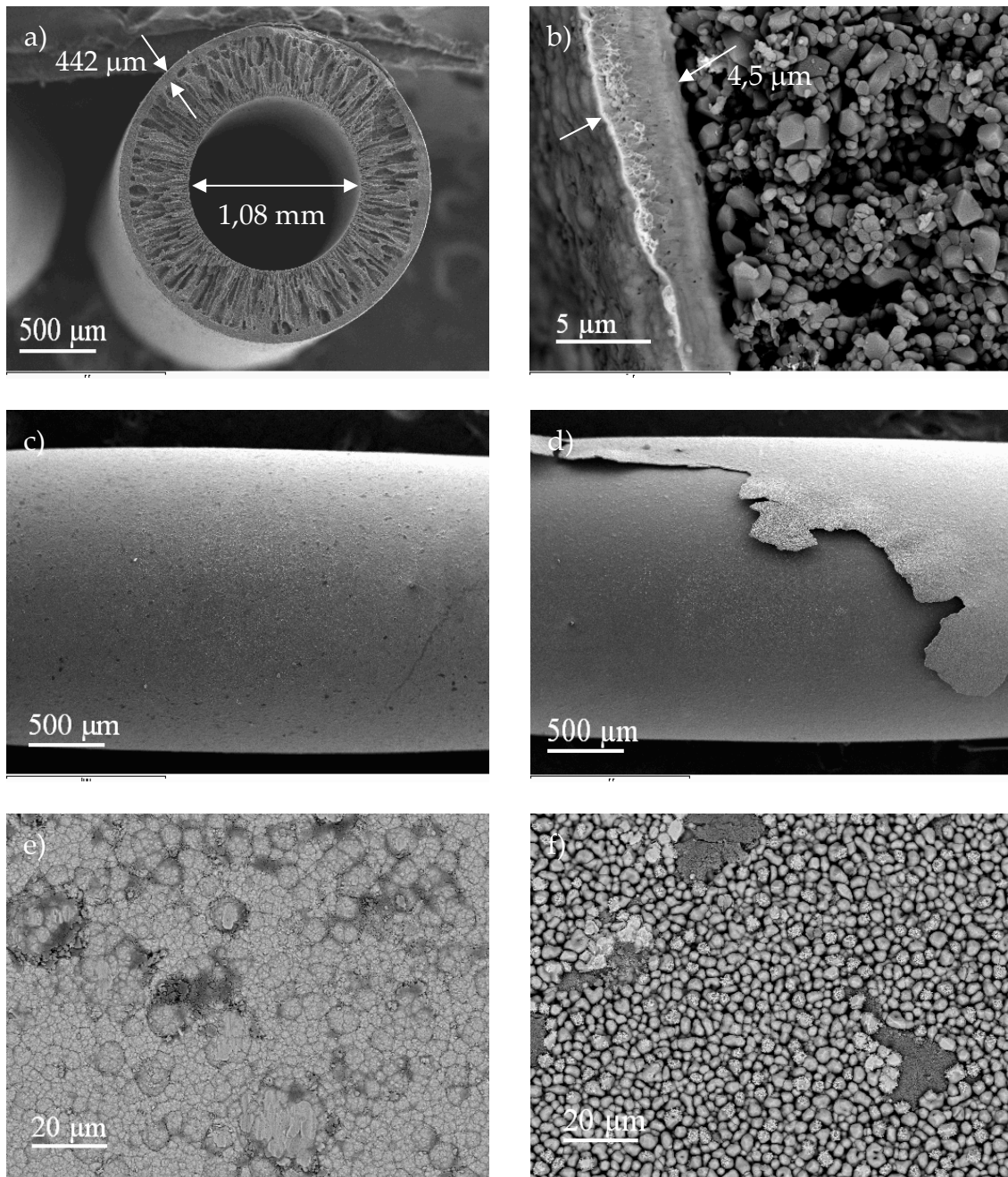


Figura IV. 14. Imágenes SEM de la membrana de fibra hueca de Pd fresca y usada. a y b) Sección transversal de la membrana de fibra hueca fresca; c y e) Sección longitudinal de la membrana de fibra hueca fresca; d y f) Sección longitudinal de la membrana de fibra hueca usada.

Asimismo, y a través de la Figura IV. 14 e y f se observa que en la membrana de fibra hueca usada no sólo tiene lugar dicho desprendimiento sino

también muestra una superficie no homogénea de Pd, constatándose la presencia de defectos en la propia capa de paladio.

Hay que señalar que el deterioro de la membrana de fibra hueca de Pd se produjo tras 15 ciclos de calentamiento-enfriamiento (35- 550 °C), operación no común a escala industrial.

IV. 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados de los experimentos de deshidrogenación de propano que han sido realizados en el sistema experimental esquematizado en el apartado IV. 2.

Dado que el objetivo de este apartado es explorar la posibilidad de retirar el hidrógeno generado como producto de reacción, aumentando así la conversión de equilibrio, al mismo tiempo que se mantiene la actividad del catalizador mediante la regeneración en continuo del mismo, es fundamental conocer el efecto de diferentes variables de operación, tanto sobre la formación de coque como sobre la reacción de deshidrogenación.

Por ello, además de las variables que se muestran en la Tabla IV. 4, se estudiaron los dos tipos de modelos de reactor expuestos en el apartado IV. 2. 1.

Tabla IV. 4. Variables de operación e intervalos estudiados.

- (1) RLFZ con cambio de sección.
- (2) RLFZ con cambio de sección y combinado con membrana de fibra hueca de Pd.

Tipo de experimento	Temperatura (°C)	C ₃ H ₈ %	O ₂ %	Ar %	W _{cat} (g) Zona reacción	P _{membrana} (mbar)
(1)	450- 550	81	1- 19	0- 18	6- 9	
(2)	500- 600	81	4,5- 19	0- 14,5	9	7- 320

IV. 4. 1. EFECTO DE LA MASA DE CATALIZADOR EN LA ZONA DE REACCIÓN

Para conocer el efecto de la masa de catalizador en la zona de reacción y, por tanto, del tiempo espacial ($W_{\text{reacción}}/F$), se plantearon una serie de experimentos en los que se modificó dicha variable, manteniendo constantes los flujos de la alimentación. En la Figura IV. 15 se muestra la evolución de la conversión de propano y la selectividad a los principales productos de reacción para diferentes masas de catalizador en la zona de reacción.

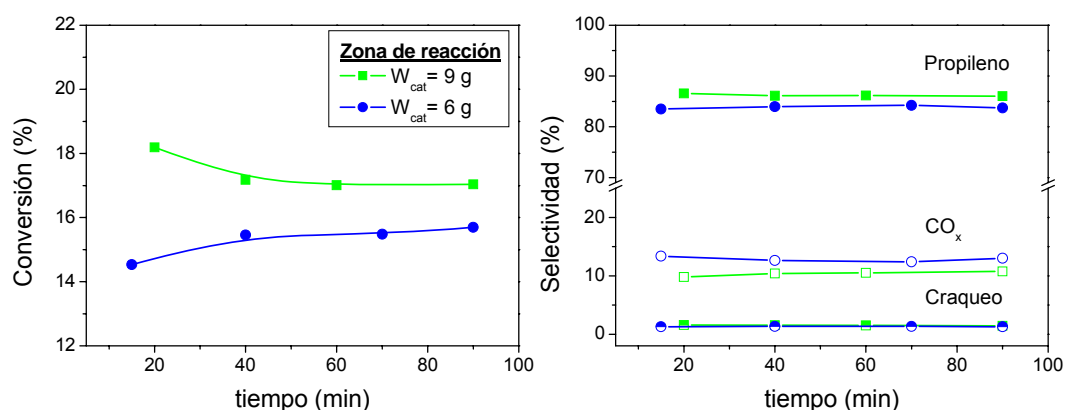


Figura IV. 15. Efecto de la variación de la masa de catalizador en la zona de reacción sobre la conversión de propano y de la selectividad a propileno y CO_x con el tiempo. Condiciones de operación: $T^{\text{a}} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\% \text{CH}_4 = 81$; $\% \text{O}_2 = 4,5$ y Ar para balancear; Zona de regeneración: $u_{\text{r}} = 1,5$; $W_{\text{cat}} = 6 \text{ g}$. Zona de reacción: $u_{\text{r}} = 3$; $W_{\text{cat}} = 6-9 \text{ g}$.

Cabe destacar que, pese a cambiar la cantidad de catalizador en la zona de reacción, manteniendo constante la W_{cat} en la zona regeneración, se ha alcanzado en ambos casos el estado estacionario con la cantidad de oxígeno utilizada. Un aumento de la masa de catalizador (tiempo espacial) provoca, como es lógico, un aumento en la conversión de metano. Sin embargo, y al contrario de lo esperado, este aumento del tiempo espacial no genera una disminución de la selectividad a propileno, lo cual podría estar relacionado con la cantidad de oxígeno alimentada en la zona de regeneración, puesto que esto es a consta de un aumento en la selectividad a CO_x . Una hipótesis que explicaría

dicho comportamiento sería que cuando la cantidad de catalizador es la misma en la zona de regeneración que en la zona de reacción, la concentración de oxígeno alimentada es superior a la necesaria para realizar la regeneración, provocando que parte del oxígeno alcance la zona de reacción y generando la combustión de los hidrocarburos, de ahí que la selectividad a propileno sea menor y la selectividad a CO_x aumente.

IV. 4. 2. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXIDANTE: OXÍGENO

Como ya se vio en el apartado IV. 2. 1, en la parte inferior del reactor de lecho fluidizado de dos zonas tiene lugar la combustión del coque formado durante la reacción de deshidrogenación de propano. Por lo tanto, la cantidad de oxígeno alimentada será una variable clave en el resultado final. Para estudiar el efecto de la presión parcial de oxidante (O_2) se ha realizado una serie de experimentos en los que se ha variado su concentración desde 1% hasta 19 % manteniendo constante el flujo en la zona inferior (inerte + oxidante) y el flujo de propano en la parte superior.

IV. 4. 2. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CAMBIO DE SECCIÓN

En la Figura IV. 16 se muestra la influencia de la cantidad de oxígeno alimentada en la zona de regeneración sobre la conversión de propano y la selectividad CO_x . Como se puede observar en la Figura IV. 16, caudales inferiores al 1% O_2 en la alimentación no permiten alcanzar el estado estacionario, debido a que la cantidad de coque formada es mayor que la que se puede eliminar por combustión en la zona de regeneración. Al aumentar el caudal de oxígeno en la alimentación, expresado como porcentaje en moles de oxígeno respecto al total de moles de gas alimentado al reactor, aumenta la conversión de propano, probablemente debido a un aumento de la actividad del catalizador, que se encontrará menos coquizado. La selectividad a productos de craqueo permanece

aproximadamente constante con la concentración de oxígeno en la alimentación, algo lógico suponiendo que dicha reacción se produce por efecto exclusivamente térmico. Asimismo, en la Figura IV. 16 se puede advertir un aumento en el rendimiento a propileno con el % O₂ alimentado pese a que su selectividad sea menor, ya que la conversión aumenta en mayor grado. Esta disminución en la selectividad a propileno es debida a un aumento en la selectividad a CO_x. Este hecho puede explicarse según dos hipótesis:

- a) si la cantidad de oxígeno alimentada es superior a la necesaria para quemar el coque formado, éste puede alcanzar la zona de reacción produciendo la combustión tanto del propano como del propileno producido. Este aspecto concuerda con lo observado por otros autores (Kern y cols., 2005; Prasethdam y cols., 2000) quienes han determinado que el catalizador de Pt/Al₂O₃ puede actuar como promotor de la combustión, en la que el hidrocarburo reacciona con el oxígeno remanente dando lugar a CO_x.
- b) al consumir el coque depositado sobre el sólido en la zona inferior (regeneración) no sólo se genera un catalizador más activo para la reacción de deshidrogenación, sino también para la formación de coque, sin embargo, pese a que la velocidad de formación de coque varía linealmente con la actividad, la conversión de propano lo hace en menor grado puesto que se encuentra limitada por el equilibrio.

Otro aspecto a destacar es el producido por la variación de la cantidad de catalizador en la zona de reacción. Tal y como se comentó en el apartado IV. 4. 1, un aumento del peso de sólido en la zona de superior da lugar a un aumento de los tiempos de residencia en la zona de reacción con

respecto a la zona de regeneración, lo que provoca una modificación del estado de coquización del catalizador al que se alcanza el estado estacionario, originando una variación de la cantidad de oxígeno necesaria para lograr dicho estado. Todo ello ocasiona que, para bajas concentraciones de oxígeno, la conversión y selectividad a propileno sea superior en el caso de menor peso de catalizador en la zona de reacción, mientras que concentraciones superiores de oxígeno originan una inversión de la tendencia, siendo en este caso la conversión de propano y la selectividad a propileno mayor para la mayor masa de catalizador en la zona superior.

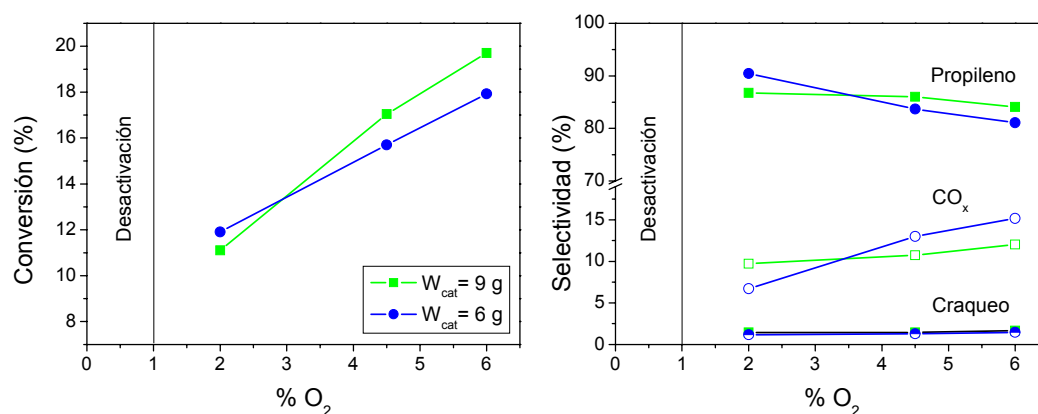


Figura IV. 16. Influencia del % O₂ alimentado sobre la conversión de propano y de la selectividad a los principales productos de reacción. Condiciones de operación: $t = 90$ min; $T^a = 550$ °C; %CH₄ = 81; diferentes % de O₂ y Ar para balancear; Zona de regeneración: $u_r = 1,5$; Zona de reacción: $u_r = 3$.

Por tanto, y a partir de los resultados obtenidos, se advierte que se pueden obtener mejoras sustanciales en el rendimiento a propileno ajustando la cantidad de oxígeno alimentada en el reactor.

Aunque previamente se han desarrollado modelos matemáticos rigurosos para el RLFDZ capaces de explicar el comportamiento observado (Gascón y cols., 2005; Lobera y cols., 2008; Soler y cols., 2001), a continuación se va a realizar una simple descripción cualitativa útil para interpretar los

resultados obtenidos. En primer lugar se va asumir un flujo de alimentación y masa de catalizador constante, con el fin de relacionar el efecto de la concentración de O_2 con la formación de coque. En la Figura IV. 17 se muestra de forma cualitativa la formación de coque en la zona superior (r_f $g \cdot s^{-1}$) y la velocidad de combustión en la zona inferior (r_{comb} , $g \cdot s^{-1}$) frente al contenido en coque del catalizador (C_c , $g_{coque} \cdot (g_{catalizador})^{-1}$). Para un determinado flujo de gases el transporte de sólidos entre las dos zonas será constante, y por tanto, la cantidad de coque transportada se incrementará con el contenido de éste en el catalizador. En la curva de formación del material carbonoso, la velocidad de deposición de coque es elevada y va reduciéndose a medida que el contenido en coque aumenta. Las curvas correspondientes a r_{comb} vs C_c muestran que para un % O_2 en la alimentación constante, la velocidad de combustión aumenta con el incremento de la concentración de coque, hasta que todo el oxígeno se emplea en la combustión, a partir de lo cual permanece constante. Si se logra alcanzar el estado estacionario (lo que implica un equilibrio dinámico entre la velocidad de formación y la velocidad de combustión de coque) r_f y r_{comb} deben ser iguales. Como se puede ver en la Figura IV. 17, cuando la concentración de oxígeno es muy baja no se logra el equilibrio dinámico, o se alcanza a concentraciones de coque muy elevadas, lo que implica una baja actividad del catalizador. A concentraciones de oxígeno intermedias, el equilibrio se alcanza a C_c menores, por lo que éste se consume en la zona inferior, es decir el cruce de ambas líneas se produce cuando r_{comb} vs. C_c es una línea horizontal. Si el porcentaje de oxígeno en la alimentación es demasiado alto, la cantidad de coque transferida desde la zona superior no será suficiente para consumir todo el oxígeno (este problema también puede aparecer si el tiempo de residencia en la zona baja no fue suficiente) y parte del oxígeno puede llegar a la zona de reacción, donde podría tener lugar la combustión total de hidrocarburos. Esta reacción indeseable provoca la disminución de la selectividad, lo que desemboca en un menor rendimiento a propileno.

Esta descripción cualitativa es coherente con los efectos observados hasta ahora con la variación de las condiciones de operación (concentración de O_2 en la alimentación, temperatura, etc...) y es útil para comprender las tendencias observadas. Asimismo, ayudará a explicar el comportamiento observado en el RLFZD combinado con membrana de fibra hueca de Pd.

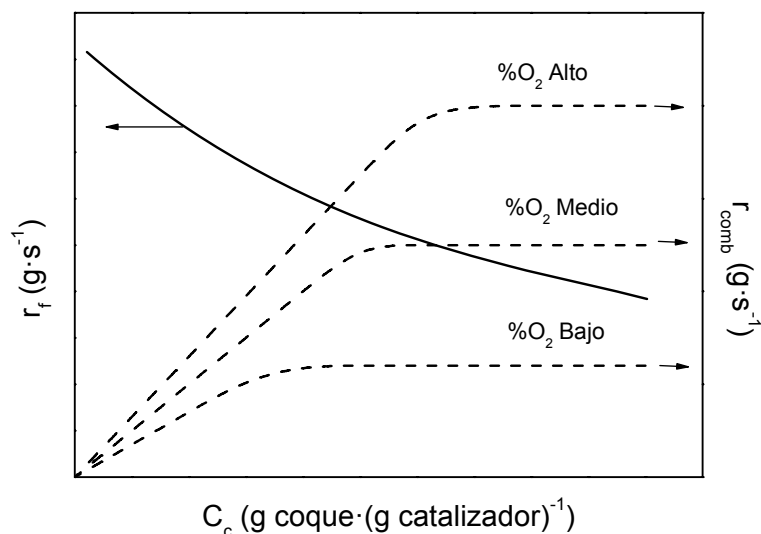


Figura IV. 17. Descripción cualitativa de la formación de coque y el proceso de combustión en un RLFZD, con el % O_2 .

IV. 4. 2. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CAMBIO DE SECCIÓN COMBINADO CON FIBRA HUECA

Cuando se produce la combinación del RLFZD con una membrana de fibra hueca de Pd para la deshidrogenación catalítica de propano, para retirar el H_2 de la mezcla de reacción, se pueden producir dos tipos de consecuencias:

- aumento de la velocidad de reacción, lo que favorece un incremento de la conversión, llegando incluso en teoría, a superar limitaciones del equilibrio termodinámico en la conversión del propano.

- incremento de la desactivación del catalizador, provocada por una mayor formación de coque, consecuencia de la disminución de la presión parcial de H_2 (Pedernera y cols., 2007; Schafer y cols., 2003).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV. 18, donde se representa la evolución de la conversión de propano y la selectividad a los principales productos de reacción con la concentración de oxidante (O_2). Los experimentos denominados como "bajo vacío + membrana" corresponden a un vacío de 300 mbar (30 kPa) en el interior de la membrana, y los que corresponden con "alto vacío + membrana" son aquellos en los que la presión en la membrana fue de 7 mbar (0,7 kPa).

Con un vacío de 300 mbar la eliminación de hidrógeno será muy limitada. A pesar de ello, esta pequeña fuerza impulsora para la eliminación de hidrógeno tiene un claro efecto en la conversión de propano vs % O_2 . Se puede apreciar la existencia de un óptimo en conversión para cada uno de los casos, siendo superior cuanto mayor es el vacío realizado (en torno a un 9 % O_2 para bajo vacío y 12 % O_2 para alto vacío). Esto indica que cuando se opera con alto vacío, el flujo de hidrógeno que se extrae es mayor, y por tanto aumenta la velocidad de formación de coque. Es por ello, que la cantidad de oxígeno necesaria para regenerar el catalizador es mayor. Para un % O_2 determinado, mayor velocidad de formación de coque se traduce en una menor actividad en el equilibrio, y por tanto, en una menor conversión. Por otra parte, el coque formado se transforma en CO_x , lo que disminuye la selectividad a propileno. La disminución de conversión por encima de un cierto % O_2 concuerda con lo observado en trabajos previos sobre deshidrogenación de butano (Callejas y cols., 2001), y se podría explicar a partir de la siguiente hipótesis: la cantidad de oxígeno alimentada es superior a la necesaria para regenerar el catalizador, lo que provoca que este exceso de oxígeno genere la oxidación del catalizador haciendo que sea menos activo y selectivo a propileno.

Estos resultados sugieren que con este catalizador, el efecto del aumento de la formación de coque, debido a la eliminación del hidrógeno supera el efecto beneficioso del aumento de velocidad de reacción.

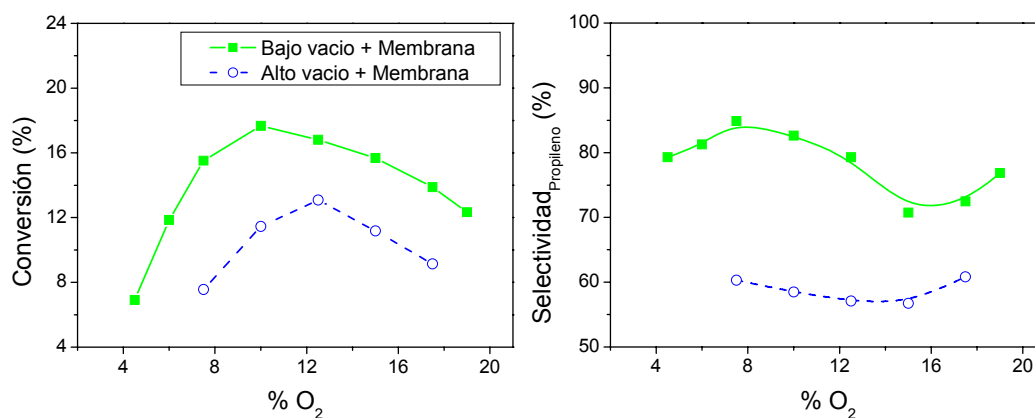


Figura IV. 18. Evolución de la conversión de propano y de la selectividad a propileno y CO_x con el % O₂ alimentado. Condiciones de operación: T^a = 550 °C; t = 90 min; %CH₄= 81; diferentes % of O₂ y Ar para balancear; Zona de regeneración: u_r=1,5 ; W_{cat}= 6 g. Zona de reacción: u_r=3 ; W_{cat}= 9 g.

IV. 4. 3. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Con objeto de estudiar el efecto de la temperatura de reacción se llevó a cabo una serie de experimentos isotermos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 600 °C. Los experimentos se han realizado manteniendo constantes los caudales de propano y argón alimentados, y variando el caudal de oxígeno.

IV. 4. 3. 1. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CAMBIO DE SECCIÓN

En la Figura IV. 19 se muestra la influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de propano y la selectividad a los principales productos de reacción. Un aumento de la temperatura da lugar a una mayor formación de coque, lo que implica que la cantidad de oxígeno necesaria

para quemar el carbono depositado debe ser mucho mayor a temperaturas más elevadas. Tanto la deshidrogenación como el craqueo son reacciones endotérmicas. Pequeños incrementos en la temperatura causan grandes aumentos en la conversión de propano. Por otra parte, el hecho de que la selectividad a CO_x aumente con el % O_2 como consecuencia de la mayor formación de coque, provoca que la selectividad a propileno disminuya sustancialmente.

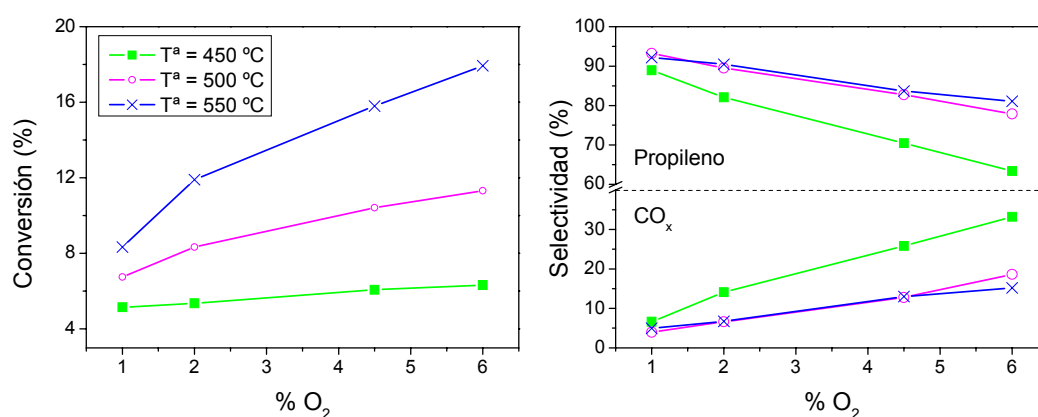


Figura IV. 19. Influencia de la temperatura sobre la conversión de propano y de la selectividad a propileno y CO_x a diferentes % de O_2 en la alimentación. Condiciones de operación: $t = 90$ min; $\% \text{CH}_4 = 81$; diferentes % of O_2 y Ar para balancear; Zona de regeneración: $u_r = 1,5$; $W_{\text{cat}} = 6$ g. Zona de reacción: $u_r = 3$; $W_{\text{cat}} = 6$ g.

Al igual que en el apartado anterior (IV. 4. 2) se va a efectuar una breve descripción cualitativa con el fin de lograr interpretar de forma sencilla los resultados obtenidos acerca del efecto de la temperatura. Para ello se representan de modo cualitativo, en la Figura IV. 20, la velocidad de formación de coque (r_f) y la velocidad de combustión de éste (r_{comb}) vs. contenido en coque del catalizador (C_c) para dos temperaturas, considerando la masa de catalizador y el flujo de la alimentación constante. La velocidad de formación de coque será mayor cuanto mayor sea la temperatura, aspecto ya observado por otros autores (Larsson y cols., 1996; Lobera y cols., 2008; Van Sint Annaland y cols.,

2001), lo que ocasiona que el equilibrio entre la velocidad de formación de coque y combustión se alcance a mayores valores de C_c para temperaturas elevadas. Cuando se alcanza el estado estacionario la ambas velocidades (r_f y r_{comb}) se igualan. Tal como se observa en la Figura IV. 20, a temperaturas elevadas el cruce de ambas líneas se produce cuando r_{comb} es constante y todo el oxígeno se utiliza en la zona inferior (regeneración). A temperaturas menores dicho cruce tiene lugar a concentraciones menores de C_c , ocasionando que parte del oxígeno alimentado pueda alcanzar la zona superior (reacción) pudiendo provocar así la combustión de hidrocarburos, y por tanto la disminución de la selectividad a propileno.

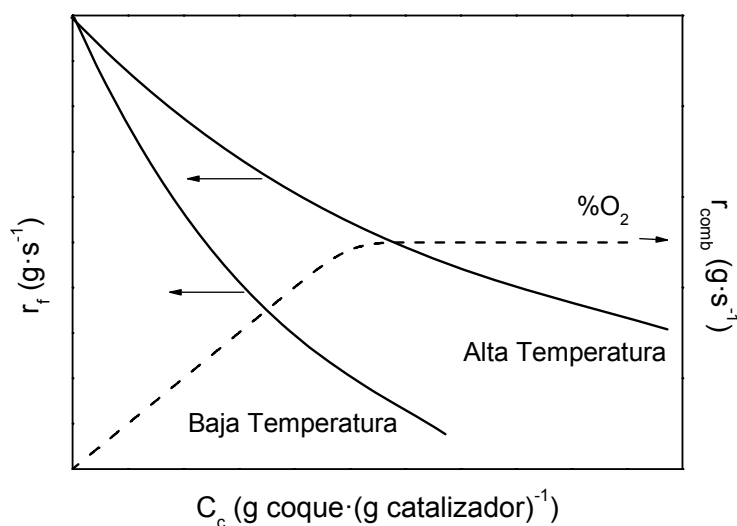


Figura IV. 20. Descripción cualitativa de la formación de coque y el proceso de combustión en un RLFZ, con el % O_2 .

IV. 4. 3. 2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CAMBIO DE SECCIÓN COMBINADO CON FIBRA HUECA

A partir de la Figura IV. 21, donde se representa el efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento a propileno a diferentes % O_2 , se puede apreciar el efecto de las velocidades de reacción, tanto de deshidrogenación como de formación de coque, asimismo se deduce que para

cada temperatura existe un porcentaje de oxígeno óptimo que maximiza el rendimiento a propileno. Se puede observar que a la temperatura más baja (500 °C) la cinética es tan lenta que da lugar a un rendimiento muy pequeño. Si se eleva la temperatura (550 °C) el rendimiento a propileno aumenta, provocado porque la cinética es más rápida, y aumenta con el % O₂ en la alimentación, como se ha explicado anteriormente (Figura IV. 17), hasta un valor máximo. Cuando la temperatura es más alta (600 °C) la formación de coque es más rápida, originando la desactivación del catalizador, que supera el efecto beneficioso del aumento de la velocidad de deshidrogenación (y también del incremento de la conversión de equilibrio). El crecimiento continuo del rendimiento a propileno con la concentración de O₂ en la alimentación sugiere la existencia de un máximo que debería aparecer con valores superiores al 18 % de O₂, pero esto no ha sido probado experimentalmente.

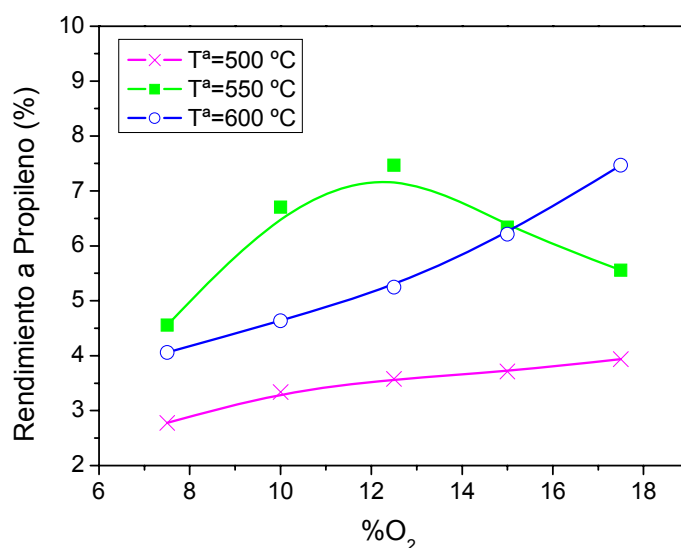


Figura IV. 21. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a propileno a diferentes % O₂ en la alimentación. Condiciones de operación: t = 90 min; %CH₄= 81; diferentes % de O₂ y Ar para balancear; Vacío = 0,7 kPa; Zona de regeneración: u_r=1,5 ; W_{cat}= 6 g. Zona de reacción: u_r=3 ; W_{cat}= 9 g.

IV. 4. 4. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES MODELOS DE REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

Como resumen de los resultados presentados hasta ahora se muestra en este apartado una comparación de los diferentes modelos de reactor de lecho fluidizado de dos zonas empleados en este trabajo (Figura IV. 22). Las curvas denominadas "RLFDZ" y "RLFDZ + membrana protectora" corresponden a la operación en un RLFDZ con cambio de sección, sin y con la inserción de la membrana cerámica que actúa como protector de la membrana de fibra hueca, respectivamente. Esta serie de experimentos se realizó con el fin de comprobar el efecto del tubo cerámico en la fluidodinámica del proceso y en la operación del RLFDZ. En el primer caso se utilizó un RLFDZ con cambio de sección y en el segundo caso se introdujo el tubo cerámico que actúa como membrana protectora de la fibra hueca, pero sin eliminación de hidrógeno. Aunque existe un pequeño efecto, los valores obtenidos en la región común son bastante similares, lo que implica que el tubo cerámico no provoca un cambio significativo en el modelo de circulación del sólido en el interior del reactor.

Se puede observar un desplazamiento del óptimo en conversión de propano según el tipo de configuración de RLFDZ utilizada. Cuanto mayor es el vacío realizado, mayor es la cantidad necesaria de oxígeno para alcanzar dicho óptimo. Con respecto a la selectividad a propileno se pueden observar tendencias similares, salvo para el caso en el que se realiza bajo vacío, que es el que proporciona una menor selectividad. Los valores más bajos en rendimiento a propileno se obtienen cuando se aplica un alto vacío, probablemente por un aumento de la formación de coque.

Es interesante señalar que en la mayoría de los casos (a pesar de la rápida formación de coque causada por la eliminación de hidrógeno mediante el uso de la membrana de fibra hueca de Pd) el RLFDZ pudo alcanzar un estado de equilibrio en la operación, aunque en general la conversión es menor que en el

RLFDZ sin eliminación de hidrógeno, lo que indica mayor contenido de coque. En los reactores de membrana convencionales la conversión desciende de forma continua, sin lograr un estado de equilibrio. Una última observación es que el Pd soportado en la membrana de fibra hueca de cerámica fue capaz de soportar reiterados ciclos de calentamiento y enfriamiento.

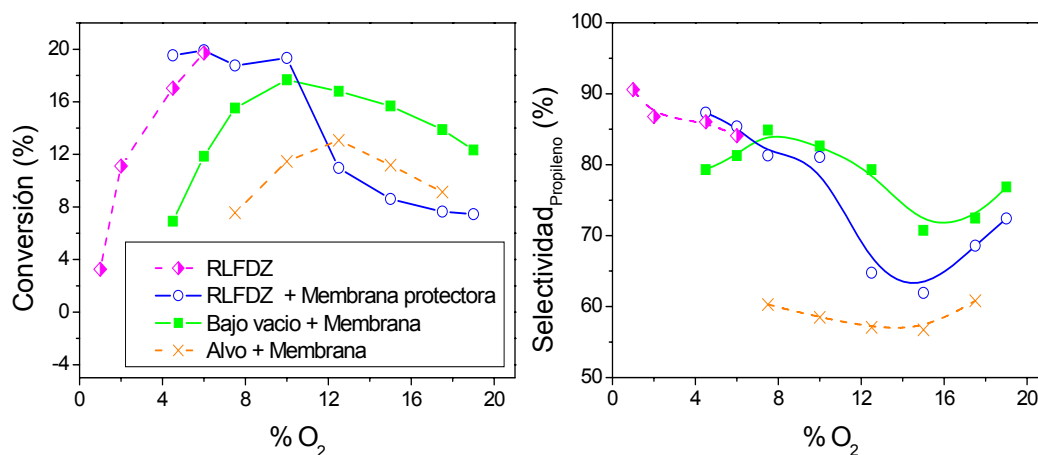


Figura IV. 22. Evolución de la conversión de propano y de la selectividad a propileno con el % O₂ alimentado para diferentes configuraciones del reactor. Condiciones de operación: t = 90 min; T^a = 550 °C; %CH₄= 81; diferentes % of O₂ y Ar para balancear; Zona de regeneración: u_r=1,5 ; W_{cat}= 6 g. Zona de reacción: u_r=3 ; W_{cat}= 9 g.

La rotura de la membrana de fibra hueca de Pd se produjo por desprendimiento de la capa de Pd, provocando que el flujo de gas a través de la membrana fuera tan alto que no se pudiera mantener el vacío, obligando a parar el experimento. Sin embargo, este fallo se produjo después de aproximadamente 15 ciclos de calentamiento-enfriamiento, con alrededor de 50 horas de operación en torno a 550 °C. Dado que esta operación (calentamiento-enfriamiento) no es frecuente desde el punto de vista industrial, la resistencia del material se puede considerar prometedora.

IV. 4. 5. ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE

A continuación, se presentan los resultados de desactivación por formación de coque obtenidos para la deshidrogenación de propano, en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con cambio de sección. El objetivo es poder determinar el perfil de la concentración de coque con la altura y el tipo de coque que existe en reacción.

IV. 4. 5. 1. PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN DE COQUE CON LA ALTURA

Se han analizado muestras de catalizador tomadas a distintas alturas del RLFDZ con cambio de sección (sin membrana) con el objetivo de poder determinar el perfil de la concentración de coque con la altura. Los perfiles de concentración de coque obtenidos se muestran en la Figura IV. 23.

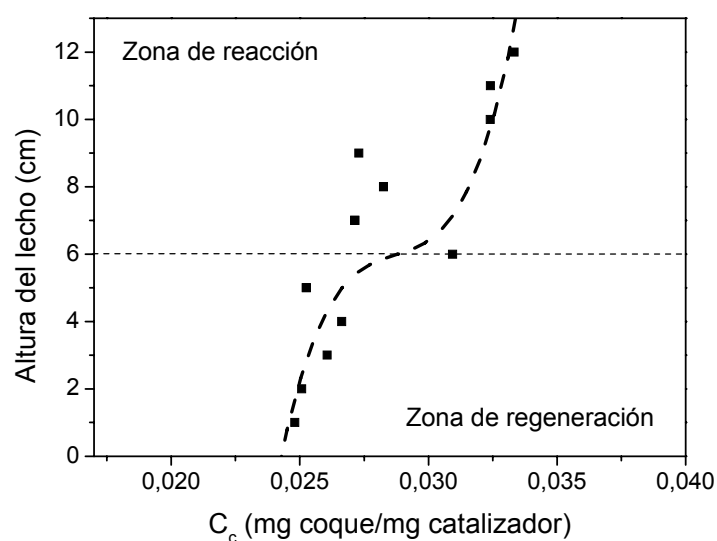


Figura IV. 23. Perfil de concentración de coque con la altura del lecho. Condiciones de operación: $t = 180$ min; $T^a = 550$ °C; %CH₄= 81; % O₂ = 4,5 y Ar para balancear; Zona de regeneración: $u_r=1,5$; $W_{cat}= 6$ g. Zona de reacción: $u_r=3$; $W_{cat}= 9$ g.

Para realizar la toma de muestras, una vez alcanzado el estado estacionario, se cortaron los flujos de gases que estaban siendo alimentados,

pasando a alimentarse un pequeño caudal de gas inerte (Argón), insuficiente para fluidizar el catalizador al mismo tiempo que se disminuyó la temperatura del reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente. A partir de los resultados obtenidos se puede observar que la concentración de coque aumenta con la altura del lecho de manera exponencial cuando se acerca al punto de introducción del hidrocarburo, mientras que en las partes superior e inferior del reactor el aumento es menos brusco.

IV. 4. 5. 2. DETERMINACIÓN DEL TIPO DE COQUE

La determinación del tipo de coque se realizó mediante un análisis DSC (Figura IV. 24) de dos tipos de muestras: una correspondiente a la zona de reacción y otra perteneciente a la zona de regeneración. Se puede observar la presencia de un pico endotérmico a bajas temperaturas que corresponde con la mayor pérdida de peso. Este hecho indica la presencia de sustancias fuertemente adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

El pico exotérmico obtenido a temperaturas superiores (445 °C) y, correspondiente a la zona superior (reacción), de acuerdo con los estudios realizados por Praserthdam y cols. (2000), corresponde a un tipo de coque que se encuentra en los centros ácidos, próximo a los centros metálicos. Estos mismos autores, observaron la existencia de otros dos tipos de coque. Uno de ellos se elimina a temperaturas entre 280 y 370 °C, y se asocia al coque depositado sobre los centros metálicos. El segundo de ellos se quema a temperaturas mayores, alrededor de los 570 °C, y se relaciona con el coque situado en los centros ácidos del soporte. Sin embargo, en los resultados obtenidos mediante el análisis DSC realizado (Figura IV. 24), no se observan ninguno de ellos. Esto se puede explicar suponiendo que el primer carbón que se elimina es el que se encuentra sobre los centros activos del catalizador (el platino es un excelente promotor de la combustión, (Kern y cols., 2005;

Prasethdam y cols., 2000)), mientras que el coque presente sobre el soporte y próximo a los centros metálicos arde a temperaturas mayores.

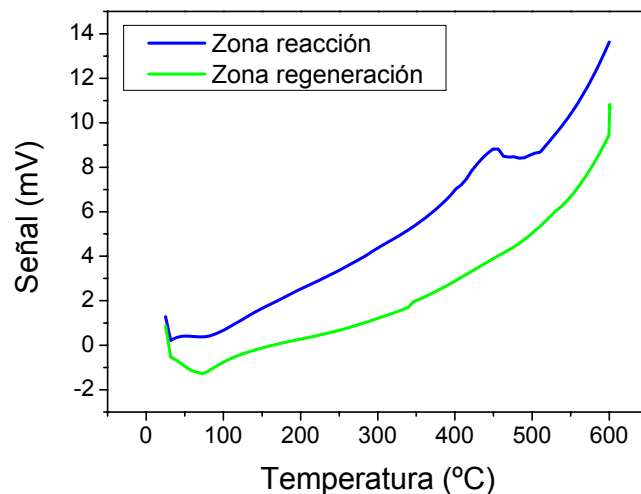


Figura IV. 24. Análisis DSC de dos muestras de catalizador, una presente en la zona de regeneración y otra en la zona de reacción. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Por tanto, y a partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la regeneración del catalizador en el RLFDZ es favorable, ya que el coque quemado es el que se encuentra sobre los centros activos del catalizador, siendo éste posiblemente, el que mayor influencia tenga sobre la pérdida de actividad del catalizador.

IV. 4. 6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON OTROS SISTEMAS DE REACCIÓN

Finalmente, y como conclusión a este capítulo, se presenta a continuación una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los conseguidos con otros sistemas de reacción (Figura IV. 25). Aunque los catalizadores y las condiciones experimentales no son iguales, se espera que los diferentes resultados observados entre los diferentes trabajos se deban en mayor grado al funcionamiento de los reactores que a pequeñas variaciones en la composición de los catalizadores.

Salmones y cols. (2002) utilizan catalizadores Pt-Sn/MgAl₂O₃, con diferentes concentraciones de Sn, en un reactor de lecho fijo, coalimentando propano e hidrógeno. Assabumrungrat y cols. (2000) emplean diferentes tipos de catalizador de Pt/Al₂O₃ modificados con Sn y K en un micro reactor, alimentando una mezcla del 3 % de propano en N₂. Schäfer y cols. (2003) estudiaron dicha reacción con un catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ en dos tipos de reactores, en un reactor de membrana y en un reactor de lecho fijo convencional, con una relación de propano: nitrógeno de 3:2 y 1:1 respectivamente. Jablonski y cols. 1999 usan un catalizador de Pt-Ga/Al₂O₃ en un reactor de lecho fijo de cuarzo con una alta dilución del propano (sistema de pulsos discontinuos).

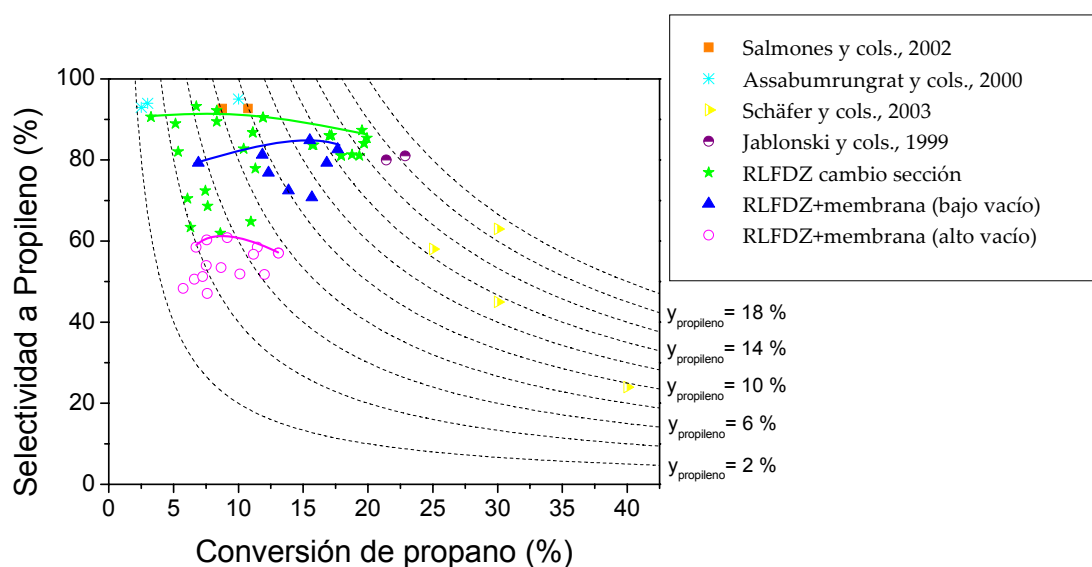


Figura IV. 25. Comparación entre los mejores resultados obtenidos en el presente trabajo y los resultados de otros autores encontrados en literatura.

Mediante la comparación de los resultados se puede apreciar que el RLFDZ con cambio de sección se encuentra dentro de los mejores resultados, al mismo tiempo que genera un sistema estable y continuo. Cabe destacar que en todos los casos en los que se ha empleado el RLFDZ bien sea combinado o no con membrana de fibra hueca, se ha obtenido el estado estacionario, es decir, no

se ha observado desactivación del catalizador, sin embargo en el resto de trabajos presentados se aprecia una desactivación continua del catalizador por formación de coque, a pesar del uso de altas diluciones del hidrocarburo con inerte o hidrógeno, lo que supone un elevado coste económico.

El RLFDZ combinado con membrana de fibra hueca presenta diferente comportamiento según el tipo de vacío realizado. Si este es de 30 kPa, los resultados obtenidos se llegan a posicionar próximos a los resultados obtenidos con el RLFDZ sin membrana, mientras que si el vacío conseguido es de 0,7 kPa, aunque el funcionamiento es adecuado y permite retirar el H₂ generado en reacción, los rendimientos obtenidos quedan limitados al tipo de catalizador utilizado, puesto que genera una elevada formación de coque. De continuarse el desarrollo del RLFDZ combinado con membrana de fibra hueca, sería necesario buscar un catalizador con una tendencia a la formación de coque menos acusada que el que se ha usado a lo largo de este trabajo.

IV. 5. BIBLIOGRAFÍA

Afonso J. C., Arandda D. A. G., Schmal M., Frety R., Importance of pretreatment on regeneration of a Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst // *Fuel Process. Technol.*, - 1995. - Vol. 42. - pp. 3- 17.

Annaland T. V., Kuipers J. A. M., Van Swaaij W. P. M., A kinetic rate expression for the time-dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst // *Catal. Today.* - 2001. - Vol. 66. - pp. 427- 436.

Assabumrungrat S., Jhoraleecharnchai W., Praserttham P., Goto S., Kinetics for dehydrogenation of propane on Pt-Sn-K/gamma-Al₂O₃ catalyst // *J. Chem. eng. Jpn.*, - 2000. - Vol. 33. - pp. 529- 532.

Ayral A., Julbe A., Rouessac V., Roualdes S., Durand J., Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances, in: Reyes Mallada and Miguel Menéndez (Ed.). - [s.l.] : Membrane Science and Technology, Elsevier, 2008. - pp. 33- 79.

Bacaud R., Bussiere P., Figueras F., Mössbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts // *J. Catal.*, - 1981. - Vol. 69. - pp. 399- 409.

Balakrishnan K., Schwank J., A chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts // *J. Catal.* - 1991. - pp. 287- 306.

Bariás O. A., Holmen A., Blekkan E. A., Propane Dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Catalyst preparation, characterization, and activity measurements // *J. Catal.*, - 1996. - Vol. 158. - pp. 1- 12.

Basile A., Gallucci F., Tosti S., Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes, in: Reyes Mallada and Miguel Menéndez (Ed.). - [s.l.] : Membrane Science and Technology, Elsevier, 2008. - pp. 255- 323.

Bhasin M. M., McCain J. M., vora B. V., Imai T., Pujado P. R., Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins // *Appl. Catal. A: General.* - 2001. - Vol. 221. - pp. 397-419.

Callejas C., Soler J., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., Catalytic dehydrogenation of n-butane in a fluidized bed reactor with separate coking and regeneration zones // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, - 2000. - Vol. 130. - pp. 2717- 2722.

Cavani F., Trifirò F., The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins // *Catal. Today*, - 1995. - Vol. 24. - pp. 307- 313.

Corma A., Melo F. V., Sauvanaud L., Ortega F., Light cracked naphtha processing: controlling chemistry for maximum propylene production // *Catal. Today*, - 2005. - Vols. 107- 108. - pp. 699- 706.

Cosyns J., Chodorge J., Commereuc D., Torck B., Maximize propylene production // *Hydrocarb. Process.*, - 1998. - pp. 61- 66.

De Miguel S., Castro A., Scelza O., García Fierro J. L., Soria J., FTIR and XPS study of supported PtSn catalysts used for light paraffins dehydrogenation // *Catal. Lett.*, - 1996. - Vol. 36. - pp. 201- 206.

Deshmukh S., Heinrich S., Mörl L., Van Sint Annaland M., Kuipers J., Membrane assisted fluidized bed reactors: Potentials and hurdles // *Chem. Eng. Sci.*, - 2007. - Vol. 62. - pp. 416- 436.

Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Handbook of Heterogeneous Catalysis. - [s.l.] : VCH, Weinheim,, 1997. - p. 2140.

Fontaine M., Norby T., Larring Y., Grande T., Bredesen R., Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors, in: Reyes Mallada and Miguel Menéndez (Ed.). - [s.l.] : Membrane Science and Technology, Elsevier, 2008. - pp. 401- 458.

Gander M., Jefferson B., Judd S., Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations // *Sep. Purif. Technol.*, - 2000. - Vol. 18. - pp. 119- 130.

Gascón J., Nuevos reactores de lecho fluidizado de dos zonas para valorización de hidrocarburos. - Zaragoza : Tesis Doctoral, 2006.

Gascón J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M., A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation // *Chem. Eng. J.*, - 2005. - Vol. 106. - pp. 91- 96.

Gorgojo P., De la Iglesia O., Coronas J., Preparation and Characterization of Zeolite Membranes, in: Reyes Mallada and Miguel Menéndez (Ed.). - [s.l.] : Membrane Science and Technology, Elsevier, 2008. - pp. 135- 175.

Handi B. E., Dumesic J. A., Sherwood R. D., Baker R. T. K., Morphologies of Sn and Pt-Sn phases on thin films of alumina and graphite // *J. Catal.*, - 1990. - Vol. 124. - pp. 160- 182.

Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously // *Catal. Today*, - 2005. - Vol. 100. - pp. 181- 189.

Hou K., Fowles M., Hughes R., Potential catalyst deactivation due to hydrogen removal in a membrane reactor used for methane steam reforming // *Chem. Eng. Sci.*, - 1999. - Vol. 54. - pp. 3783- 3791.

Ismail A. F., Li K., From Polymeric Precursors to Hollow Fiber Carbon and Ceramic Membranes, in: Reyes Mallada and Miguel Menéndez (Ed.). - [s.l.] : Membrane Science and Technology, Elsevier, 2008. - pp. 81- 119.

Itoh N., Govind R., Development of a novel oxidative palladium membrane reactor // *AIChE Symp. Ser.*, - 1989. - Vol. 85. - pp. 10-17.

Jablonski E. L., Catro A. A., Scelza O. A., De Miguel S. R., Effect of Ga addition to Pt/Al₂O₃ on the activity, selectivity and deactivation in the propane dehydrogenation // *Appl. Catal. A: General*, - 1999. - Vol. 183. - pp. 189- 198.

Kern C., Jess A., Regeneration of coked catalysts-modelling and verification of coke burn-off in single particles and fixed bed reactors // *Chem. eng. Sci.* - 2005. - Vol. 60. - pp. 4249- .

Larsson M., Hulten M., Blekkan E. A., Andersson B., The effect of reaction conditions and time on stream on the coke formed during propane dehydrogenation // *J. Catal.* - 1996. - Vol. 164. - pp. 44- 53.

Lobera M. P., Téllez C., Herguido J., Menéndez M. , Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*, - 2008. - Vol. 349. - pp. 156- 164.

Mallada R., Menéndez M., Inorganic membranes synthesis, characterization and applications. - [s.l.] : Elsevier, 2008. - Vol. 13.

Pagliari S. N., Way J. D., Innovations in palladium membrane research // *Sep. Purif. Methods*, - 2002. - Vol. 31. - pp. 1- 169.

- Pedernera M. N., Piña J., Borio D. O.,** Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming // *Chem. Eng. J.,* - 2007. - Vol. 134. - pp. 138- 144.
- Prasethdam P., Grisdanurak N., Yuangsawatdikul W.,** Coke formation over Pt-Sn- K/Al₂O₃ in C₃, C₅-C₈ alkane dehydrogenation // *Chem. Eng. J.,* - 2000. - Vol. 77. - pp. 215- 219.
- Rios G. M., Belleville M. P., Paolucci D., Sanchez J.,** Progress in enzymatic membrane reactors – a review // *J.Membr.Sci.,* . - 2004. - Vol. 242. - pp. 189-196.
- Salmones J., Wang J. A., Galicia J. A., Aguilar-Rios G.,** H₂ reduction behaviors and catalytic performance of bimetallic tin-modified platinum catalysts for propane dehydrogenation // *J. Mol. Catal. A.,* - 2002. - Vol. 184. - pp. 203- 213.
- Schäfer R., Noack M., Kölsch P., Stöhr M., Caro J.,** Comparison of different catalysts in the membrane supported dehydrogenation of propane // *Catal. Today.,* - 2003. - Vol. 82. - pp. 15- 23.
- Sheintuch M., Dessau R. M.,** Observation, modelling and optimisation of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutane and propane in a Pd membrane reactor // *Chem. Eng. Sci.,* - 1996. - Vol. 51. - pp. 535- 547.
- Soler J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J.,** Modelling of a two-zone fluidised bed reactor for the oxidative dehydrogenation of n-butane, // *Powder Technol.,* - 2001. - Vol. 120. - pp. 88- 96.
- Tan X., Liu S., Li K.,** Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes // *J. Membr. Sci.,* - 2001. - Vol. 188. - pp. 87- 95.
- Tasbini M., Feyzi F., Amlashi M. A., Abdullah A. Z., Mohamed A. R.,** Effect of the addition of potassium and lithium in Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts for the dehydrogenation of isobutane // *Fuel Process. Technol.,* - 2007. - Vol. 88. - pp. 883- 889.
- Tennison S.,** Current hurdles in the commercial development of inorganic membrane reactors // *Membrane Technology.* - 2000. - Vol. 2000. - pp. 4- 9.
- Tsotsis T. T., Champagnie A. M., Vasileiadis S. P., Ziaka Z. D., Minet R. G.,** Packed bed catalytic membrane reactor // *Chem. eng. Sci.,* - 1992. - Vol. 47. - pp. 2903- 2908.

V

RESUMEN Y CONCLUSIONES

V. 1. RESUMEN	175
V. 2. CONCLUSIONES.....	178
V. 2. 1. Oxidación Selectiva de Benceno a Fenol.....	178
V. 2. 2. Aromatización de Metano.....	179
V. 2. 3. Deshidrogenación Catalítica de Propano ...	182

V

RESUMEN Y CONCLUSIONES

V. 1. RESUMEN

La idea de utilizar un reactor de lecho fluidizado para procesos en los que el sólido circule entre dos zonas diferenciadas (oxidación/regeneración y reducción/desactivación) y, conseguir dicha separación de zonas en el mismo lecho, mediante una alimentación localizada de los reactivos en diferentes puntos del mismo surgió, hace algo más de una década, en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza, desarrollándose el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) y el reactor de lecho fluidizado con circulación interna (RLFCI). Desde entonces se ha seguido trabajado en esta línea, evolucionando el diseño de la configuración del reactor, la escala del mismo y los tipos de reacciones catalíticas a estudiar.

A lo largo de este trabajo se han empleado varios sistemas de reacción basados en el lecho fluidizado, los cuales presentan un nexo común: alimentar los reactantes de manera separada a distintas alturas del lecho, de modo que

resultara un reactor compacto en el que se distinguen dos zonas con distinta atmósfera reactiva. Esto se ha concretado en diferentes sistemas: el RLFDZ convencional, el RLFDZ cónico, RLFDZ de dos secciones y el reactor trifuncional formado por una combinación del RLFDZ de dos secciones con una membrana de fibra hueca de Pd. Mientras que en el primer caso el control de la mezcla de sólido se encuentra determinado por la utilización de una determinada velocidad relativa a la de mínima fluidización (u_r), con el resto de reactores se puede modificar el diámetro de la sección inferior para adaptarla al caudal de gas necesario en dicha zona. En todos los casos se trabaja en un sistema continuo, gracias a la consecución del estado estacionario. El reactor trifuncional (RLFDZ combinado con membrana de fibra hueca) va más allá, y permite conjugar en un solo dispositivo tres funciones: la reacción deseada, la regeneración del catalizador y la separación de un producto de reacción.

Las reacciones que han sido objeto de estudio en esta memoria se enumeran a continuación:

- La oxidación selectiva de benceno a fenol, llevada a cabo en un RLFDZ convencional, de modo que en una sección se aporta oxígeno al catalizador y éste se oxida en la otra sección del reactor.
- La aromatización de metano, estudiada con varios modelos de reactor (RLFDZ convencional, cónico y de dos secciones), de manera que el coque generado en una zona se puede eliminar en la otra.
- La deshidrogenación catalítica de propano en la que, mediante el uso de un reactor trifuncional, facilita la eliminación de los depósitos carbonosos al mismo tiempo que permite retirar el hidrógeno generado en reacción.

Para conseguir el correcto funcionamiento del sistema se requiere que el catalizador, además de tener buena actividad y selectividad para la reacción en

cuestión, presente un adecuado comportamiento fluidodinámico. Para este fin se han seleccionado catalizadores propuestos en bibliografía para las reacciones de oxidación selectiva de benceno a fenol y de deshidrogenación catalítica de propano, siendo éstos Pt-VO_x/SiO₂ (sintetizado en el laboratorio) y Pt-Sn-K/Al₂O₃ respectivamente. Sin embargo, para la aromatización de metano fue necesario desarrollar un nuevo catalizador con adecuados tamaños de partícula y resistencia mecánica. Esto se logró a través de un proceso de aglomeración de la zeolita HZSM-5 con una arcilla (bentonita), obteniéndose el catalizador de Mo/Bentonita/HZSM-5 empleado en el estudio de dicha reacción. Con el fin de obtener información acerca de la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores utilizados, éstos han sido caracterizados a través de diversas técnicas: BET, TPR, ICP, SEM, TEM, XRD, XPS, TGA y DSC.

Asimismo, para alcanzar una mejor comprensión tanto de las diferentes reacciones estudiadas como de los distintos sistemas de reacción, se ha realizado un estudio paramétrico para evaluar la influencia de las principales variables de operación como son: presión parcial de los reactivos, tipos de oxidante, temperatura, velocidad relativa, etc...

V. 2. CONCLUSIONES

Como resumen de los resultados de esta investigación, y a modo de síntesis se citan en este apartado las principales conclusiones extraídas en cada capítulo de esta memoria.

V. 2. 1. OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO A FENOL

V. 2. 1. 1. CATALIZADOR DE Pt-VO_x/SiO₂

- El catalizador se ha comportado de forma estable y, en el intervalo de las condiciones de este estudio, no muestra desactivación ni sinterización.
- Los resultados BET y XRD indican que no se producen cambios estructurales importantes durante la reacción química. A través de TEM se confirma la existencia de una buena proximidad entre las partículas de platino y las especies oxidadas de vanadio, así como de una alta dispersión del platino.
- Los análisis XPS y DSC revelan que el catalizador, tras ser sometido a reacción en un RLF con coalimentación, se encuentra parcialmente oxidado.

V. 2. 1. 2. REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO A FENOL

- La relación H₂/O₂ juega un papel clave en la selectividad al producto intermedio, puesto que tanto el benceno como el fenol son susceptibles de sufrir hidrogenación u oxidación, dando lugar a varios subproductos como ciclohexano, ciclohexanona y CO_x.
- Las condiciones de operación (presión parcial de los reactivos, temperatura, velocidad relativa ($u_r = u/u_{mf}$), etc...) tienen una gran

importancia, dado que pequeñas variaciones provocan cambios drásticos tanto en conversión como en selectividad.

- El reactor de lecho fluidizado evita la formación de coque, a diferencia de lo observado por otros autores en lecho fijo, puesto que no se observa desactivación con el tiempo.
- El RLFDZ permite un mejor control del grado de oxidación del catalizador, aspecto fundamental en la selectividad de oxidaciones parciales. Dependiendo de la configuración del reactor es posible modular la selectividad, favoreciendo la obtención de uno u otro producto.
- Bajo ciertas condiciones de operación se puede conseguir un 100 % de selectividad a fenol con el RLFDZ, lo cual nunca sucedió, en el rango de operación estudiado, con el reactor de lecho fluidizado con coalimentación de reactivos.

V. 2. 2. AROMATIZACIÓN DE METANO

V. 2. 2. 1. CATALIZADOR DE MO/BENTONITA/HZSM-5

- El catalizador de Mo/Bentonita/HZSM-5 desarrollado en este trabajo posee propiedades adecuadas para la fluidización y la circulación del sólido, con un buen tamaño de partícula y resistencia mecánica.
- Los resultados BET, XRD y SEM-EDS revelan que no se producen cambios significativos en la estructura de los materiales de partida tras el proceso de síntesis y, que el Mo se intercambia con la zeolita HZSM-5 y no con el aglomerante.

- El contenido en aglomerante (bentonita) del catalizador es una variable muy importante a controlar, ya que provoca modificaciones tanto en el número de centros ácidos de la zeolita como en el área superficial BET, que ocasionan cambios en la actividad y selectividad del catalizador.
- El sólido con un contenido en bentonita del 25 % presenta las mejores propiedades compatibles con una buena resistencia mecánica para ser utilizado en un reactor de lecho fluidizado.

V. 2. 2. 2. REACCIÓN DE AROMATIZACIÓN DE METANO

- El rendimiento a benceno, y en general a BTX, en un reactor de lecho fluidizado, es superior al obtenido con el mismo catalizador en un reactor de lecho fijo.
- El tipo de oxidante (O_2 , CO_2 y H_2O) constituye un aspecto crítico puesto que se encuentra íntimamente relacionado con el estado de oxidación del catalizador. Se ha observado que elevados estados de oxidación dan lugar a una disminución tanto de la conversión como de la selectividad a aromáticos. Así, para cada diseño de reactor, existe un tipo de oxidante óptimo con el que el rendimiento al producto deseado es máximo. En el caso del RLFDZ cónico es el CO_2 mientras que en el RLFDZ de dos secciones es el O_2 .
- Se han observado grandes variaciones de conversión en función tanto del tipo de RLFDZ empleado como del oxidante utilizado. En todos los casos se alcanza el estado estacionario.
- Aunque la mayor parte de los residuos carbonosos formados en reacción se consumen en la zona de regeneración resulta beneficiosa,

puesto que el carburo de molibdeno actúa como centro activo de la reacción.

- La selectividad a benceno y aromáticos se mantiene, con condiciones de operación adecuadas, entre los mejores valores reportados en literatura ($S_{BTX/HC} \cong 95\%$; RLFDZ cónico con un 1 % de CO_2).
- El uso de diferente sección entre la zona inferior y la superior del reactor proporciona grandes ventajas, puesto que permite una mayor flexibilidad en los caudales de las alimentaciones, es decir se dispone de un grado de libertad adicional a la hora de determinar una velocidad de circulación compatible con la regeneración completa del catalizador.
- En el diseño del reactor con dos zonas de diferente sección deberá tenerse en cuenta el ángulo de la zona de transición entre las zonas, de modo que un ángulo más abierto (más próximo a 90°) puede generar la aparición de zonas muertas de catalizador que disminuirían la eficacia del mismo, mientras que un ángulo muy cerrado (próximo a 0°) haría que la zona de transición fuera muy prolongada, disminuyendo las ventajas de este diseño.
- A partir de los resultados obtenidos con los nuevos modelos de reactor, se concluye que el efecto de la configuración de reactor constituye un aspecto clave en el diseño de la reacción de aromatización de metano, y que será necesario un profundo conocimiento de la fluidodinámica del proceso, incluyendo tanto el flujo de sólido como el flujo de gas, de estos nuevos modelos de reactor.

V. 2. 3. DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO

V. 2. 3. 1. CATALIZADOR DE Pt-Sn-K/Al₂O₃

- El catalizador ha resultado ser adecuado para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación catalítica de propano en términos de estabilidad y no se ha observado sinterización del mismo.
- De continuarse con el estudio del RLFDZ combinado con una membrana de Pd, sería necesario emplear un catalizador con menor tendencia a la formación de coque.

V. 2. 3. 2. MEMBRANA DE FIBRA HUECA

- La membrana de fibra hueca de Pd ha demostrado ser selectiva al hidrógeno.
- Pese a que se produjo el deterioro de la membrana, ocasionado por las exigentes condiciones de operación, la resistencia del material se puede considerar prometedora.

V. 2. 3. 3. REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO

- La cantidad de oxígeno y la temperatura constituyen las variables de operación más importantes. Es por ello que se debe de alcanzar un cierto compromiso entre ellas, de modo que el oxígeno alimentado sea consumido principalmente en la zona de regeneración, y puesto que temperaturas elevadas provocan una mayor formación de coque, que la cantidad de CO_x generada no provoque una excesiva disminución de la selectividad a propileno.
- En el RLFDZ combinado con membrana de fibra hueca el vacío realizado en el interior de la membrana juega un papel muy

importante, puesto que se encuentra directamente relacionado con la cantidad de hidrógeno retirada, lo que provoca no sólo un aumento de la velocidad de formación de propileno, sino también de la formación de coque.

- Para el correcto funcionamiento de ambos sistemas, se ha observado la necesidad de que exista separación de zonas, es decir, que el oxígeno no alcance la zona de reacción.
- Tanto en el RLFDZ de dos secciones como el RLFDZ combinado con membrana de fibra hueca se puede alcanzar, bajo condiciones de operación adecuadas, un sistema estable y continuo. Esto implica que la velocidad de formación de coque en la zona de reacción se iguala a la velocidad de combustión en la zona de regeneración.
- El RLFDZ con cambio de sección ha mostrado un correcto funcionamiento en la deshidrogenación catalítica de propano, obteniéndose rendimientos comparables a los obtenidos con otros sistemas de operación.
- El análisis del catalizador tomado a diferentes alturas del lecho muestra que en la zona inferior del lecho tiene una concentración de coque inferior a la de la zona superior. Se observa una tendencia a quemar preferentemente el coque depositado sobre los centros metálicos.
- Aunque el reactor trifuncional (RLFDZ combinado con membrana de Pd) resulta prometedor, no se ha logrado con el catalizador utilizado aumentar la conversión mediante el uso de la membrana de fibra hueca de Pd empleada para retirar el hidrógeno. Esto ha sido debido principalmente al efecto negativo del aumento en la velocidad de

formación de coque, que sobrepasa al efecto positivo ocasionado en la velocidad de reacción por la retirada de hidrógeno.

ANEXOS

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	189
B. ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	209
C. REACTIVOS.....	219
D. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO. VELOCIDAD DE MÍNIMA FLUIDIZACIÓN.....	227

A

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	189
A. 1. Adsorción de N ₂	190
A. 2. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR)	194
A. 3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)....	194
A. 4. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	196
A. 5. Difracción de Rayos X (XRD).....	197
A. 6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	198
A. 7. Análisis Químicos de Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)	199
A. 8. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	201
A. 9. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	203



TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La superficie de los sólidos está implicada en una parte importante de los procesos que ocurren en la naturaleza y en numerosas aplicaciones tecnológicas o industriales. La interacción con la superficie de especies de la fase gaseosa que la rodea para producir el proceso de adsorción, juega un papel determinante en la actuación de adsorbentes y catalizadores. Los procesos en los que intervienen cubren un amplio espectro de aplicaciones, entre ellas la catálisis. De lo anterior se deduce la gran importancia que tiene el conocimiento de las características o propiedades superficiales del catalizador. El interés se centra en conocer los mecanismos de actuación del material, diseñarlo y solucionar posibles problemas que surjan en su aplicación.

De tal forma, se hace necesario conocer:

- cómo está constituido el sólido en superficie y en su interior (bulk).
- qué transformaciones puede sufrir: reacciones químicas, modificaciones estructurales, sinterización ...

La correcta caracterización del sólido catalítico implica el empleo de distintas técnicas que se complementan entre sí. En la Figura A. 1 se muestran las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo para determinar las propiedades más relevantes de los catalizadores empleados, que son determinantes de su comportamiento durante la reacción.

Las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales catalíticos presentados en este trabajo se pueden clasificar inicialmente en físico-químicas y espectrofotométricas. Dentro de las técnicas físico-químicas, se han utilizado, tanto técnicas basadas en adsorción de gases (adsorción de N_2), como basadas en la propia reactividad del sólido (técnicas de temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)). En cuanto a los métodos espectrofotométricos, se han aplicado técnicas basadas en interacciones de radiación incidente-sólido con análisis tipo fotón-fotón (XRD, ICP), fotón-electrón (XPS) y electrón-electrón (SEM, TEM).

A. 1. ADSORCIÓN DE N_2

Adsorción en el contexto de la interfase gas/sólido denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial. Los dos factores que juegan papeles complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad. Así, la medida de la adsorción de gases y vapores puede dar información tanto sobre el área superficial como de la estructura porosa de los sólidos.

Se han desarrollado numerosos métodos (Figura A. 2) con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc.

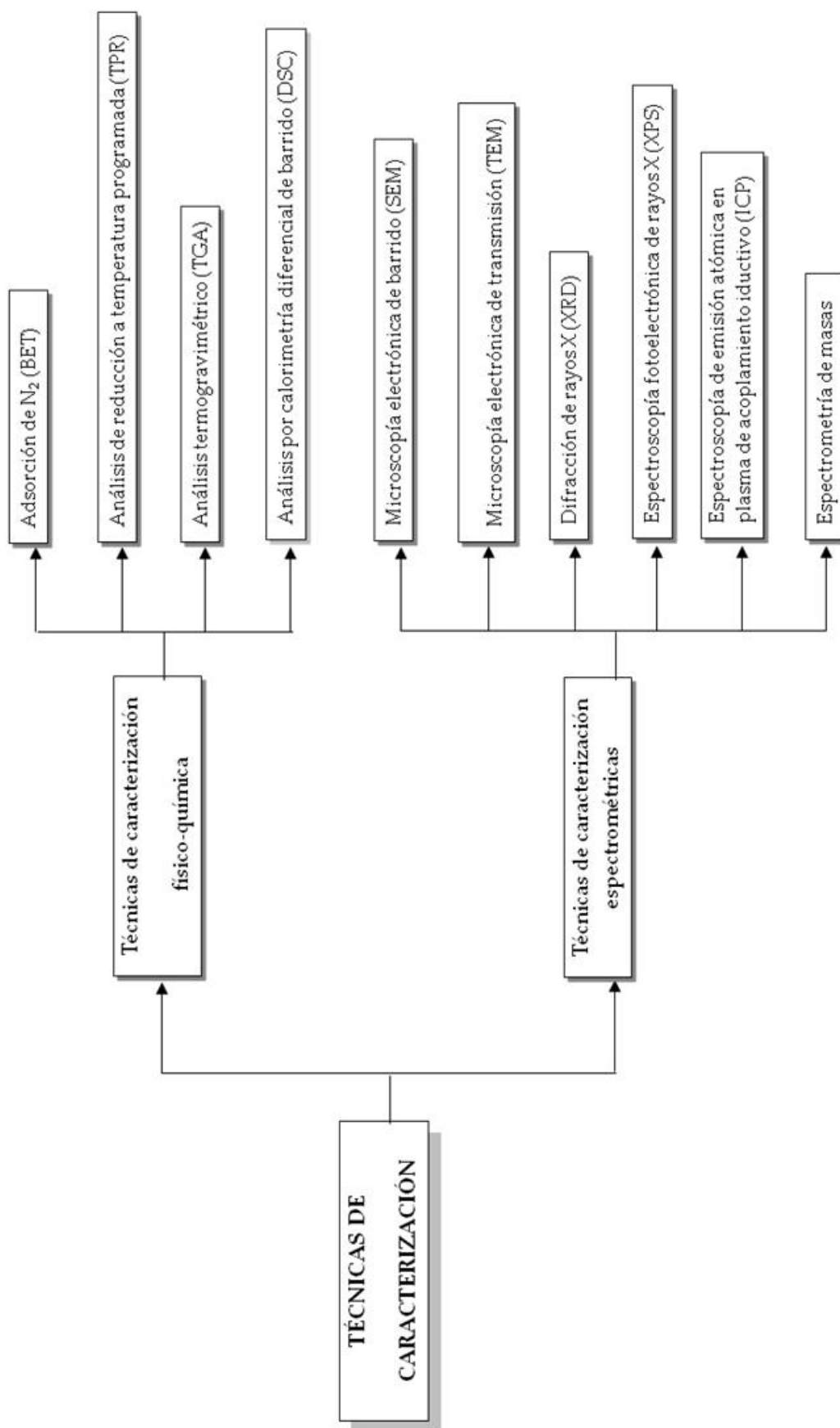


Figura A. 1. Técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

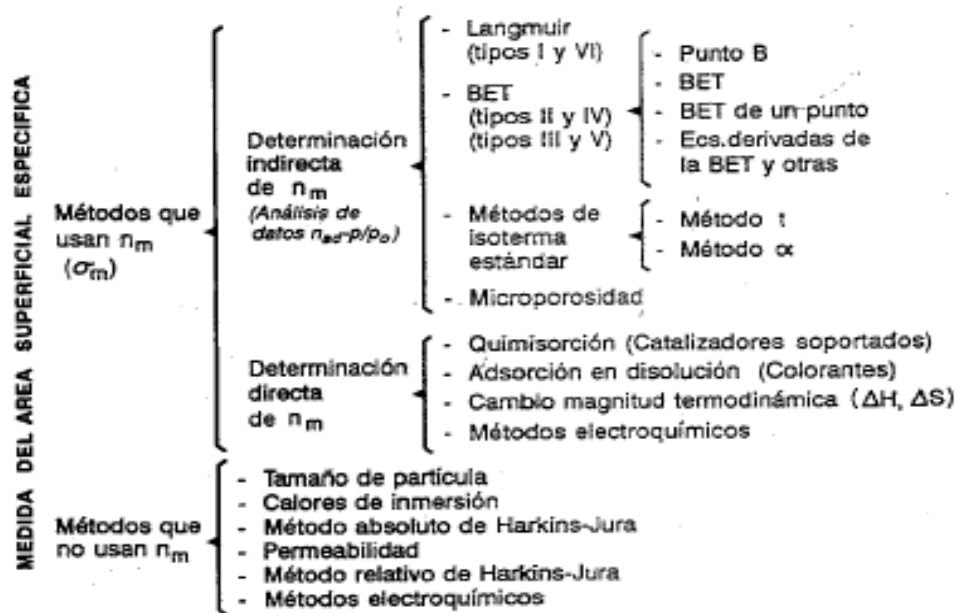


Figura A. 2. Métodos de medida del área superficial específica.

Entre todos ellos, la forma más común de calcular el área superficial de un sólido es el método B. E. T. de Brunauer, Emmett y Teller para la obtención de la superficie específica. Su teoría se basó en el modelo de adsorción de Langmuir. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción los cuales están en un estado de equilibrio dinámico donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas sobre lugares ocupados. Como el sólido (catalizador) es inerte frente al gas que se introduce (mezclas nitrógeno/helio), se produce una mera adsorción física o fisisorción, determinándose la cantidad de gas que se adsorbe en forma de monocapa en toda la superficie del catalizador. El proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas con refrigeración mediante nitrógeno líquido. El área superficial total se deduce de la cantidad de gas requerida para la formación de la monocapa.

El equipo utilizado para la determinación del área B.E.T, ha sido un aparato modelo Micrometrics ASAP 2020 (Figura A. 3a), el cual posee dos puertos de desgasificación y un puerto de análisis de muestra. El equipo consta

de un sistema interno de válvulas para regular los procesos de desgasificación y análisis. En la Figura A. 3b aparece un diagrama del sistema de válvulas correspondiente al puerto de análisis. El adsorbato empleado ha sido nitrógeno. El análisis se realizó sobre 0,12 g de muestra (el fabricante recomienda la exposición al N_2 de al menos 80 m^2), la cual se coloca en un bulbo y se conecta al puerto de desgasificación. El proceso de desgasificación es necesario para eliminar cualquier impureza adsorbida. En él se mantiene la muestra a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (análisis mesoporoso) o $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (análisis microporoso) durante 8 h con un rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Después se calcula el peso exacto de la muestra sin sacarla del bulbo, y éste se ancla en el puerto de análisis. El análisis realizado permite calcular las áreas microporosa y mesoporosa del material. Para ello, se suministran dosis de N_2 de $3 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ hasta alcanzar una presión relativa de 0,01. Los datos obtenidos en esta etapa corresponden al análisis microporoso. Después el equipo va añadiendo dosis de N_2 para alcanzar las presiones relativas que se le indican (0,02, 0,03, 0,045, 0,06, 0,08 y así hasta 0,99). En caso de que la cantidad adsorbida necesaria para llegar a estas presiones relativas fuera superior a $20 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$, el equipo recoge un punto intermedio correspondiente a dicha dosis ($20 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$). Entre dosis y dosis el equipo espera a alcanzar el equilibrio durante un determinado tiempo.

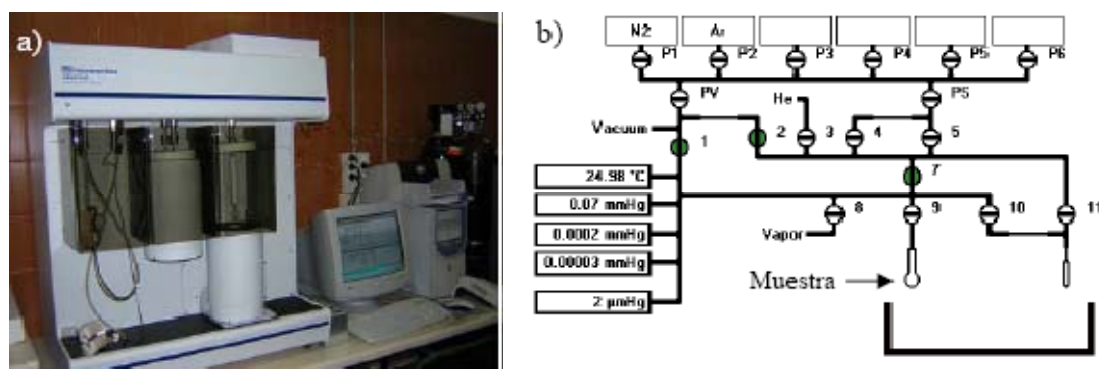


Figura A. 3. a) Equipo utilizado para realizar las medidas de Adsorción de N_2 . b) Esquema del sistema de válvulas interno del equipo.

A. 2. ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Esta técnica permite determinar las especies reducibles existentes en el catalizador, así como el grado de reducibilidad de las mismas, en función de la temperatura de operación. El sistema (TPR), resulta de gran utilidad a la hora de caracterizar especies oxidadas o reducidas en la superficie de un catalizador, así como para establecer temperaturas y duración de los pretratamientos de activación de los catalizadores utilizados.

Las experiencias de reducción a temperatura programada se han realizado en un lecho de cuarzo, cargado con 200 mg de catalizador, bajo un flujo de N₂ al 6% en H₂ y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura deseada. Estos análisis se han llevado a cabo sobre muestras de catalizador en polvo para estudiar el grado de reducibilidad de los metales presentes en el catalizador, que son los elementos activos durante los ensayos de reacción.

El equipo utilizado fue descrito por Peña (1994) y consta esencialmente de un tren de purificación de gases de entrada y salida, unidades de medida y control de caudales de reactivos y de un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud en el que se aloja la muestra de catalizador, que se encuentra situado en un horno de una única zona de calentamiento (el cual permite alcanzar temperaturas por encima de los 900°C). El sistema mide el consumo de hidrógeno por la diferencia de señal entre las corrientes de entrada y salida del reactor, con un detector de conductividad térmica (TCD) de GOW MAC Instruments Co.

A. 3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La principal diferencia entre la microscopía óptica y la electrónica estriba en la naturaleza del haz que incide sobre la muestra, siendo luz visible en la

primera y un haz de electrones en la segunda ($\lambda = 0,5$ a 10 \AA). Esto origina una mayor ampliación, mejor resolución, mayor profundidad de campo y mayor versatilidad. Así pues, el uso de esta técnica va a permitir examinar la estructura tridimensional y la textura de los catalizadores empleados en este trabajo.

El fundamento en el que se basa la microscopía electrónica es el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. La interacción entre estos electrones bombardeados y el sólido genera diversas señales que proporcionan una valiosa información acerca de la morfología del material. Los electrones emitidos desde la superficie de la muestra, como respuesta a la irradiación de electrones de elevada energía, es la principal señal que recoge el SEM.

Esta técnica ha permitido obtener la siguiente información de las muestras:

- Analizar la morfología, la presencia de defectos etc... tanto en el catalizador como en las fibras huecas.
- Determinar la distribución aproximada de los metales (centros activos) presentes en el catalizador mediante el modo de detección de electrones retrodispersados. Se obtiene un contraste de composiciones donde las fases compuestas por elementos con mayor masa atómica (metales) son más brillantes, mientras que los soportes (menor masa atómica) son más oscuras.

Las prestaciones del SEM pueden verse incrementadas con la recogida de otras muchas señales como los rayos X emitidos. El uso de bombardeo de electrones inducidos característicos de la emisión de rayos X para el análisis de muestras discretas es designado como microanálisis por sondeo electrónico (EDS, Electronic Diffraction Scanning), siendo una de las herramientas más

valiosas para el estudio de la composición atómica de un sólido. La aplicación de esta técnica ha permitido determinar el modo en el que se ha producido la impregnación del metal en algunos de los catalizadores empleados, así como estudiar la modificación producida en las fibras huecas tras haber sido sometidas a varios ciclos de reacción.

El estudio de las muestras se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400, dotado de un espectrómetro de rayos X por energía dispersiva (EDS) de la marca Oxford Instruments (con detector de Si(Li) modelo INCA x-sight) que analiza la composición química superficial del material con una resolución espacial del orden de 3 μm para elementos a partir de $z \geq 5$, y de cuyo funcionamiento se encarga el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Para el análisis semi-cuantitativo, la muestra fue irradiada con una nanosonda electrónica de $6 \cdot 10^{-10}$ A de intensidad y 20 keV de energía. Las muestras previamente se recubren con una delgada lámina de oro para mejorar su conductividad, utilizando para ello una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío marca Balzers, modelo MED 010.

A. 4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión constituye una herramienta útil para obtener información, a escala nanométrica, acerca de la morfología de un catalizador. Dicha técnica ha permitido la caracterización estructural y morfológica de las muestras mediante la adquisición de imágenes del catalizador sintetizado. A partir de estas imágenes se ha podido determinar el grado de dispersión de los centros activos (metal) sobre el soporte del catalizador, además de visualizar su forma.

Esta técnica (TEM) se fundamenta en la interacción con la materia de un haz monocinético de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de

varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y dirigido por distintas lentes electromagnéticas. El paso de este haz de electrones a través de una muestra de bajo espesor da lugar, además del haz transmitido, a varios haces difractados. El enfoque de estos haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección en dos dimensiones de la porción de material observado.

El equipo empleado es un JEOL 2000 FXII (200 kv) con una resolución punto a punto de 0,28 nm. La muestra a analizar se dispersa en agua con ayuda del ultrasonidos durante unos minutos. Después con una pipeta se depositan unas gotas de la suspensión en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C, y se deja secar durante unos minutos.

A. 5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X constituye una parte de la llamada espectroscopia de rayos X que, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Actualmente se considera una técnica de extraordinaria utilidad analítica, siendo la única que resuelve con precisión la determinación de estructuras cristalinas y la diferenciación de formas alotrópicas o isomórficas. Puesto que el diagrama de difracción de rayos X depende únicamente de la forma, tamaño y tipo de red, posiciones de los átomos y naturaleza de los mismos, es evidente que cada especie cristalina presentará un diagrama característico de ella, constituyendo, por así decirlo, una tarjeta de identidad de la sustancia. Así pues, se trata de un método universal de identificación y caracterización de sólidos cristalinos.

El fundamento de esta técnica consiste en la incidencia de un haz de rayos-X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 2 Å, sobre un espécimen.

La difracción resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos atómicos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación de la especie. Con ayuda de la base de datos cristalográfica "Internacional Centre for Diffraction Data", se pueden identificar las fases cristalinas presentes en cada especie.

Los espectros de difracción que se muestran a lo largo de este trabajo han sido obtenidos en un difractómetro "D-Max Rigaku" de cuyo funcionamiento se encarga el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Dicho equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se ha utilizado un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de Cu ($\lambda=1,5428 \text{ \AA}$) y se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 5 y 80° .

A. 6. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Esta técnica permite obtener información sobre la composición de la superficie del catalizador de forma cualitativa y semi-cuantitativa, así como una caracterización del estado de oxidación de los elementos presentes en dicha superficie.

La técnica se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones, en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Se bombardea la muestra con un haz monoenergético de rayos X y los fotoelectrones emitidos como consecuencia poseen una energía cinética característica de cada elemento presente. La energía de enlace de un electrón de un átomo es específica de la naturaleza del átomo y está dada por la ley de conservación: $E_{\text{Enlace}} = h \cdot \gamma - E_{\text{cinética}}$

En una escala más precisa es posible identificar el estado químico de los elementos por las pequeñas variaciones en las energías cinéticas determinadas. La intensidad de los fotoelectrones determina la concentración relativa de los

elementos. El alcance en profundidad de la técnica, fundamentalmente superficial, va de 2 a 20 capas atómicas está en función del material, la energía del fotoelectrón y el ángulo de medida (con respecto a la superficie). El tamaño del spot o zona irradiada es de 300 μm .

Los resultados de XPS presentados en este trabajo han sido realizados en un en un equipo Axis Ultra DLD (Kratos Tech.). Las muestras fueron evacuadas en una precámara a temperatura ambiente. Se utilizó una fuente monocromática de $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) trabajando a 15 KV y 10 mA. Para los espectros de alta resolución se utilizó una energía de paso de 20 eV. Los espectros generales se tomaron a 120 eV de energía de paso. Los espectros obtenidos se analizaron utilizando el software provisto por los proveedores. Se ajustaron las curvas con suma de funciones Lorentzianas y Gaussianas después de la sustracción de la línea de base y se tomó como referencia la energía de enlace del C 1s (285 eV).

A. 7. ANÁLISIS QUÍMICOS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

La espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo permite la determinación cuantitativa y la confirmación analítica de elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición, lantánidos, actínidos y algunos no metales en todo tipo de muestras, previa disolución de las mismas, en rangos esperados de concentración a niveles de partes por millón.

Dicha técnica se basa en la generación de radiación, por parte de los átomos presentes en el material objeto de estudio, quien es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en estado fundamental, y excitación de estos átomos. En la espectroscopia de emisión atómica se acopla energía de radiofrecuencia (RF) mediante una bobina de inducción, generando un plasma de acoplamiento

inductivo altamente energético que emite energía radiante y térmica, y es capaz de generar iones simples a partir de los elementos que constituyen la muestra. Mediante una chispa eléctrica se genera un e^- que inicia la reacción en cadena hasta alcanzar el equilibrio, es el tiempo de estabilización del plasma.



Las muestras se introducen en forma de solución a través de un nebulizador que tiene por misión formar un aerosol el cual es arrastrado por un flujo de gas a la antorcha de plasma donde se produce la atomización del analito. El gas empleado para formar el plasma es argón por ser un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple, por su escasa reactividad y su elevada energía de ionización (15.76 eV). Así pues la espectrometría por ICP transforma los componentes de las muestras en átomos o iones elementales sencillos y excitan una parte de estas especies a estados electrónicos superiores. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioleta y visible, que son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación, mientras que la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra. Su uso, por tanto, nos posibilita la cuantificación de la cantidad de metal impregnada en el catalizador, así como la relación existente entre los diferentes elementos.

El Servicio Central de Análisis, englobado en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, se encarga de las medidas y del correcto funcionamiento y mantenimiento del equipo, que es un modelo PERKIN ELMER, ELAN 6000 provisto de inyector automático.

A. 8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Las técnicas termoanalíticas se utilizan ampliamente en la caracterización de materiales en estado sólido. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material. La termogravimetría es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento.

A lo largo de este trabajo se han empleado dos sistemas diferentes de caracterización:

- La primera instalación se usó para hacer las medidas de variación de peso del catalizador, ocasionada por la eliminación de depósitos carbonosos o adsorción/desorción de distintas sustancias.
- La segunda planta fue utilizada para determinar la velocidad de oxidación del catalizador, previamente reducido, en diferentes condiciones de operación.

Para hacer las medidas de variación de peso del catalizador, ocasionada por la eliminación de depósitos carbonosos o adsorción/desorción de distintas sustancias, se empleó un equipo TGA/SDTA 851^oSF/1100 °C de la marca Mettler Toledo (Figura A. 4a), el cual es un sistema de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) simultáneo con una precisión de $\pm 0,25$ °C, una reproducibilidad de $\pm 0,15$ °C, y una sensibilidad de 1 μ g. También está provisto de un termostato Julabo F34-HD para enfriar el horno y la balanza; un robot de muestras Universal TSO801RSO (Figura A. 4b), que permite programar el análisis de varias muestras; y un controlador de flujo másico TSO800GC. Las muestras se depositan en crisoles de alúmina de 70 μ L de capacidad (Figura A. 4c).

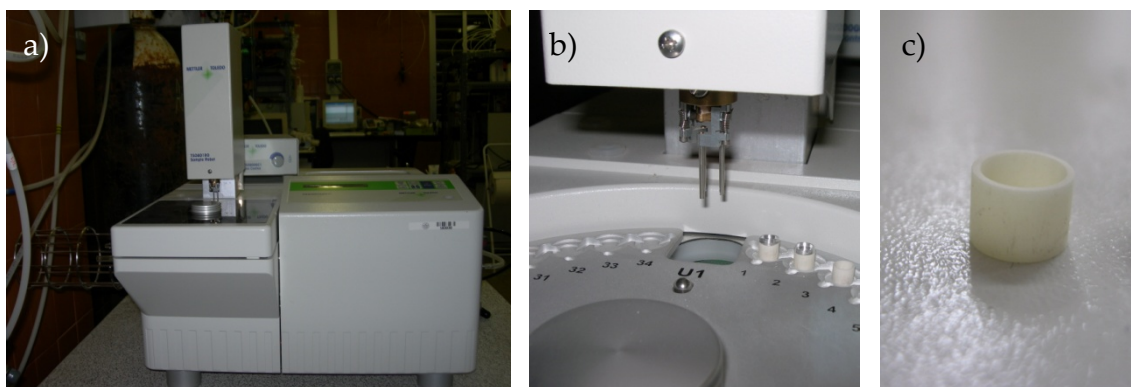


Figura A. 4. a) Equipo TGA/SDTA 851eSF/1100 °C; b) robot de muestras Universal TSO801RSO; c) crisoles de alúmina.

Para determinar la velocidad de oxidación del catalizador, previamente reducido, en diferentes condiciones de operación se empleó un sistema termogravimétrico que permite medir la variación de peso de sólido durante el transcurso de reacciones sólido-gas, en condiciones de operación controladas. En la Figura A. 5 se muestra un esquema general de la instalación termogravimétrica utilizada, descrita por Lorente (2007), y que está constituido por las siguientes partes: sistema de alimentación de gases, termobalanza, sistema de calentamiento y medida de temperatura y sistema de control y toma de datos. La termobalanza es un equipo de la marca comercial CI Electronics, cuyo elemento de medida consiste en un sistema de autocompensación guiado por una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto a la posición de equilibrio. La cabeza de la termobalanza, modelo MK2-M5, está construida en aluminio y en su interior se encuentra el dispositivo de medida. El equipo está diseñado para un peso máximo de 5 g, es capaz de soportar una diferencia de peso máxima entre ambos brazos de 500 mg y posee una sensibilidad de 0,1µg.

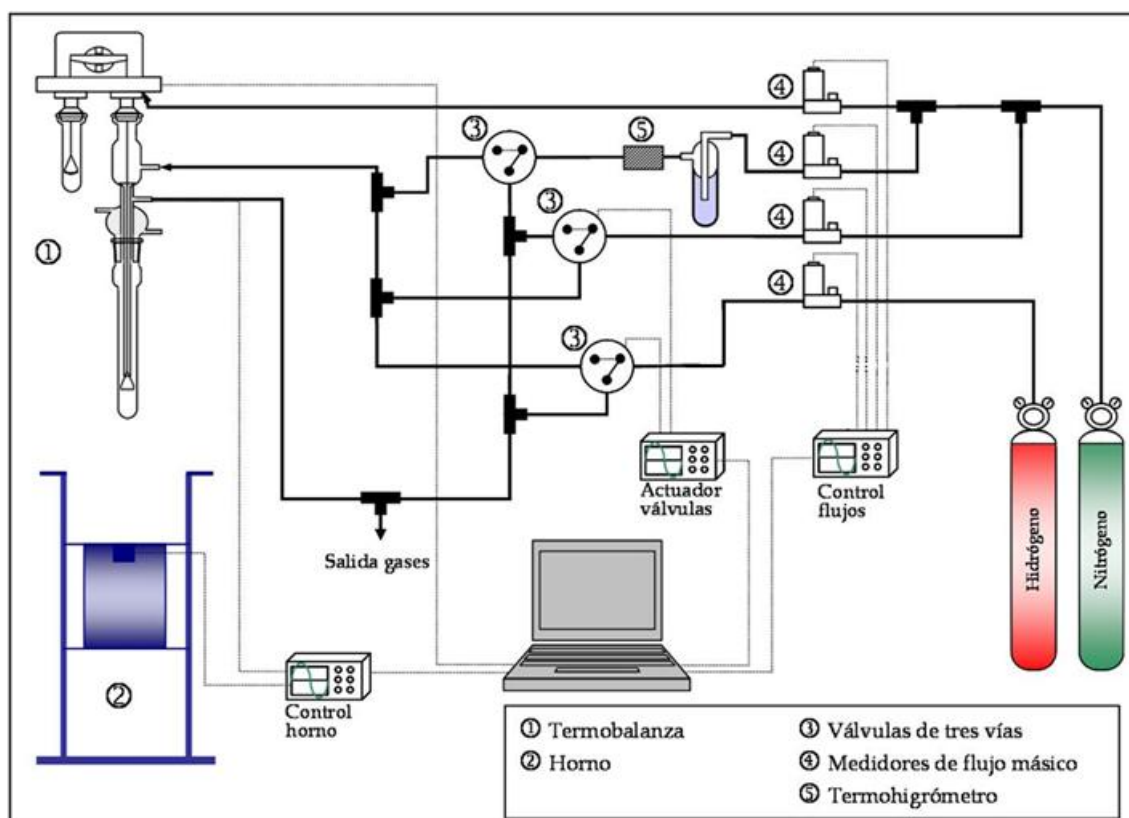


Figura A. 5. Esquema de la instalación termogravimétrica.

A. 9. ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Los efectos del calor sobre los materiales, como se ha comentado en el apartado A. 8, pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. El análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido indica si una reacción es endotérmica o exotérmica, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Cuando un material experimenta un cambio de estado físico o una reacción química, absorbe o desprende calor. Estos procesos se corresponden con cambios endotérmicos o exotérmicos. Entre los procesos endotérmicos se incluyen, entre otros, la ebullición y vaporización. Como procesos endotérmicos se pueden indicar las reacciones de combustión.

Dicha técnica es útil para determinar los cambios de energía térmica, tal y como se ha comentado anteriormente. Durante el análisis DSC, el equipo

mantiene la muestra (S) y la referencia (R) a la misma temperatura, ambas poseen sistemas de calentamiento y sensores de temperatura independientes, lo que permite utilizar un sistema operativo de “balance nulo”. La muestra se encuentra asimismo sometida a un programa de calentamiento controlado. En Figura A. 6a se muestra el esquema de los circuitos de control de un calorímetro típico. Un circuito asegura que las temperaturas de muestra y referencia se puedan incrementar a velocidad controlada, mientras que el otro controla que la entrada de potencia en el sistema sea la necesaria para compensar cualquier efecto exotérmico o endotérmico en la muestra. La cantidad de calor que se suministra a S o R para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en el intervalo de temperaturas estudiado. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto suministra una medida calorimétrica directa.

El equipo utilizado, de la firma Mettler Toledo Star® System modelo DSC 822, consta de los siguientes componentes:

- Bloque portamuestras.
- Horno o dispositivo calefactor, con sensor de temperatura.
- Programador de temperatura, con sistema de control.
- Dispositivo para registro, con amplificador de señal.
- Control de atmósfera.
- Control de enfriamiento.

Los procesos exotérmicos en los que se desprende calor de la muestra, provocan un aumento de la temperatura con respecto a la de referencia y dan lugar a máximos en el termograma. Por el contrario, los procesos endotérmicos originan mínimos en la curva como consecuencia de la absorción de calor por parte del analito o material bajo estudio. Así, se obtienen picos en los

termogramas diferenciales cuyas áreas dependen de la masa de la muestra, de la entalpía del proceso y de la conductividad calorífica de la muestra.

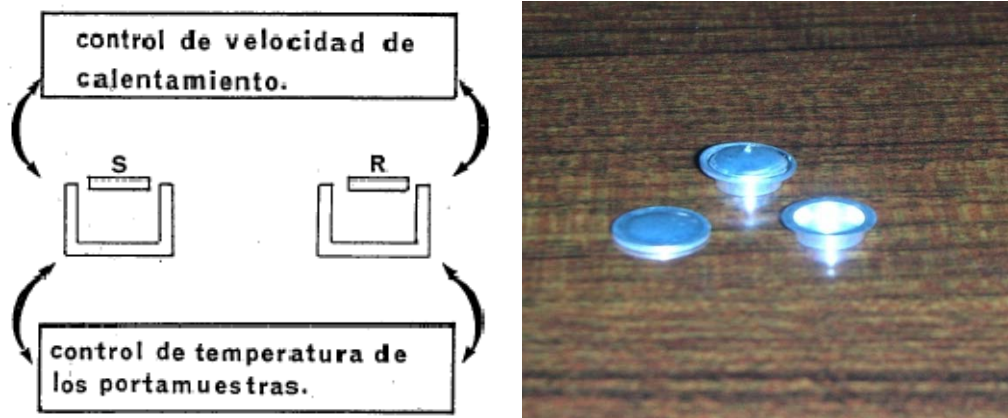


Figura A. 6. a) Esquema de los circuitos de control en un DSC; b) crisoles de alúmina.

ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA

B

EXPERIMENTAL

B. ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA

EXPERIMENTAL209

B. 1. Medidores-Controladores de Flujo Másico209

B. 2. Bomba de Líquidos HPLC.....210

B. 3. Bomba de Vacío210

B. 1. Medidor de Vacío.....211

B. 4. Horno y Control de Temperatura.....212

B. 5. Cromatógrafo de Gases (GC).....213

B

ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

B. ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

En este apéndice se van a describir los distintos equipos que han sido utilizados en los ensayos de reacción del presente trabajo de investigación.

B. 1. MEDIDORES-CONTROLADORES DE FLUJO MÁSIKO

La medida y control del caudal de reactivos y diluyentes gaseosos, se llevó a cabo mediante medidores/controladores de flujo másico de Alicat Scientific (Figura B. 1).

Los medidores/controladores de flujo másico son elementos diseñados para realizar medidas de forma rápida y precisa, actuando sobre una válvula y controlando de este modo el flujo de gas alimentado. El control, que está basado en un algoritmo proporcional integral (PI), es ampliamente utilizado en las aplicaciones en que la precisión en la medida de caudales de gas es clave para el funcionamiento del sistema.

Cada uno de los medidores utilizados fue calibrados para un gas de ensayo y su rango de medida/control ajustado a los caudales utilizados en los experimentos, de modo que los parámetros de ajuste del controlador estuvieran optimizados en esas condiciones.



Figura B. 1. Medidor/controlador de flujo másico, Alicat Scientific.

B. 2. BOMBA DE LÍQUIDOS HPLC

Los reactivos líquidos a temperatura ambiente se alimentaron mediante la utilización de una bomba de sistemas de cromatografía líquida HPLC Shimadzu, modelo LC-10AT Vp. Previa calibración del aparato permitió inyectar un caudal de líquido constante al reactor.



Figura B. 2. Bomba HPLC Shimadzu, modelo LC-10AT Vp.

B. 3. BOMBA DE VACÍO

La bomba de vacío utilizada en este trabajo es de la marca VARIAN, modelo DS 102. Consiste en una bomba rotatoria de aceite que permite alcanzar una presión de entre 10^{-3} y 10^{-4} mbar, desplazando un caudal de 5,7 m³/h. En la

Figura B. 3 se muestra la curva de velocidad efectiva de bombeo en función de la presión.

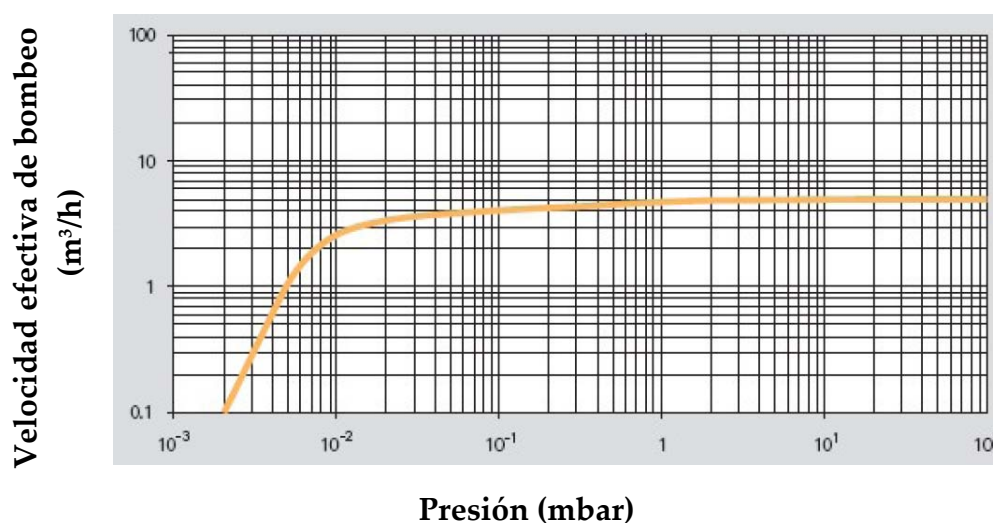


Figura B. 3. Curva de velocidad efectiva de extracción. Bomba de vacío VARIAN, modelo DS 102.

B. 4. MEDIDOR DE VACÍO

Se trata de un dispositivo electrónico de la marca VACUUBRAND, modelo DVR 2 (Figura B. 4), empleado para la medición de presión de vacío desde la atmosférica hasta 1 mbar. Posee una sonda de presión integrada, fabricada en cerámica de óxido de aluminio, resistente a la corrosión y con alta estabilidad. Posee un indicador de presión combinado digital/analógico, que permite registrar variaciones de forma rápida y precisa. En la Tabla B. 1 se presentan las principales especificaciones del aparato.



Figura B. 4. Vacuómetro digital, VACUUBRAND.

Tabla B. 1. Especificaciones del medidor de vacío VACUUBRAND, modelo DVR 2.

Especificaciones	
<i>Rango de medición</i>	1080–1 mbar (hPa), 810–1 Torr
<i>Principio de medición</i>	Medida capacitiva de la presión absoluta, independiente del tipo de gas
<i>Precisión de la medición</i>	1 mbar (0,75 Torr) ± 1 dígito
<i>Temperatura admisible para el adecuado funcionamiento</i>	de +10 a +40 °C
<i>Ciclo de medición</i>	seleccionable: automático o 1 cada 3s, 1 cada 1s, 3 cada 1s

B. 5. HORNO Y CONTROL DE TEMPERATURA

El sistema de calentamiento utilizado consiste en un horno de tubo vertical abierto, modelo TR-1 PAD P de Hobersal, que suministra una potencia máxima de 2000 W a 220 V, y diseñado para trabajar a una temperatura máxima de 1150 °C. Dicho horno consta de dos zonas verticales de calentamiento unidas por bisagras, y el reactor se sitúa en el orificio central.

La medida de temperatura se realiza por medio de termopares tipo K, estando situado el primero de ellos en el interior del horno, próximo a los elementos del calentamiento. El segundo termopar está situado en el interior del reactor, tocando el lecho de catalizador. Se ha utilizado el situado en el interior del lecho como termopar de control de temperatura en todos los casos.

El elemento de control de temperatura es un controlador-programador, con posibilidad de control proporcional (P), integral (I) o proporcional-integral-derivativo (PID), dependiendo de los requerimientos específicos del tipo de proceso. En este caso, se ha utilizado un modo auto-adaptativo que consigue la búsqueda automática de los parámetros de control (banda proporcional, tiempo integral y tiempo derivativo).

B. 6. CROMATÓGRAFO DE GASES (GC)

El análisis de los reactivos no reaccionados y de los productos de reacción se ha realizado por cromatografía de gases con un equipo VARIAN CP-3800 "Custom Solution", equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), y con un detector de ionización de llama (FID), utilizado para el análisis de hidrocarburos, ya que es más sensible. Dicho equipo cuenta con dos secciones de calentamiento independientes, una donde se alojan las columnas empleadas en el análisis con TCD, y otra donde se sitúa la columna capilar utilizada en el análisis con FID (Figura B. 5).

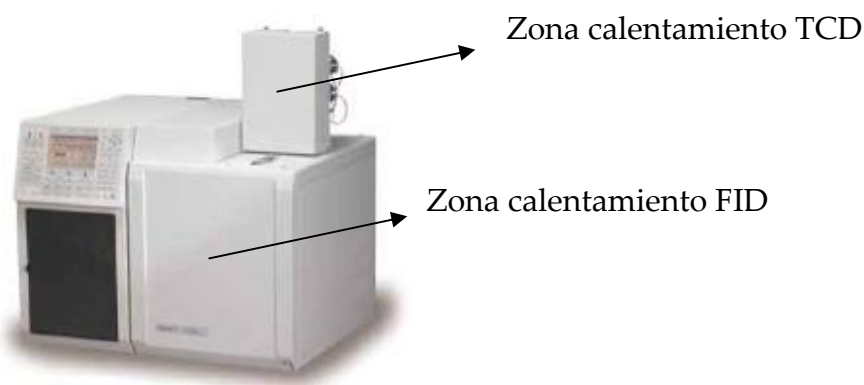


Figura B. 5. Cromatógrafo de gases, Varian CP 3800.

El cromatógrafo está provisto de dos "loop" de inyección que, mediante la actuación de válvulas neumáticas, permiten descargar dos muestras: una de ellas al FID y otra al TCD. En el análisis TCD la muestra se hace pasar por varias columnas colocadas en serie. En la primera de ellas quedan retenidos los compuestos más pesados, mientras que los gases permanentes (H_2 , CO , N_2

etc...) se desorben rápidamente. Para evitar que los compuestos más pesados puedan dañar el tamiz molecular posee una válvula de conmutación, lo que permite un paso alternativo (bypass). Las condiciones de análisis y especificaciones del aparato se muestran en la Tabla B. 2.

Tabla B. 2. Condiciones de operación y especificaciones de operación generales del equipo de cromatografía de gases.

	Especificaciones
<i>Gas portador</i>	Argón
<i>Caudal del gas portador</i>	30 mL (STP)/min
<i>Caudal de "make up"</i>	30 mL (STP)/min
<i>Caudal de H₂ (FID)</i>	30 mL (STP)/min
<i>Caudal de Aire (FID)</i>	300 mL (STP)/min
<i>Temperatura del detector FID</i>	300 °C
<i>Temperatura del detector TCD</i>	175 °C
<i>Temperatura del filamento (TCD)</i>	300 °C
<i>Temperatura análisis TCD (isotermo)</i>	50 °C
<i>Columna 1 (TCD)</i>	CP81072; Hayesep T; 80-100
<i>Columna 2 (TCD)</i>	CP81073; Hayesep Q; 80-100
<i>Columna 3 (TCD)</i>	CP81071; Tamiz molecular 13X; 80-100
<i>Columna 4 (FID)</i>	Columna capilar (véase Tabla B. 3- 4)

La conexión de la línea de gases de salida del reactor con el cromatógrafo se realiza mediante una "T", una de cuyas ramas permite el paso de caudal al interior del bucle de muestreo. En la segunda rama se ha dispuesto una válvula de regulación para controlar y regular la pérdida de carga a través de esta línea y, por tanto, el caudal de entrada al cromatógrafo.

En la Tabla B. 3, Tabla B. 4 y Tabla B. 5 se muestran las condiciones y especificaciones de operación del equipo de cromatografía de gases utilizadas en el análisis, con detector de ionización de llama (FID), de cada una de las reacciones estudiadas a lo largo de este trabajo.

Tabla B. 3. Condiciones de operación y especificaciones de operación del equipo de cromatografía de gases para el análisis en la reacción de oxidación de benceno a fenol.

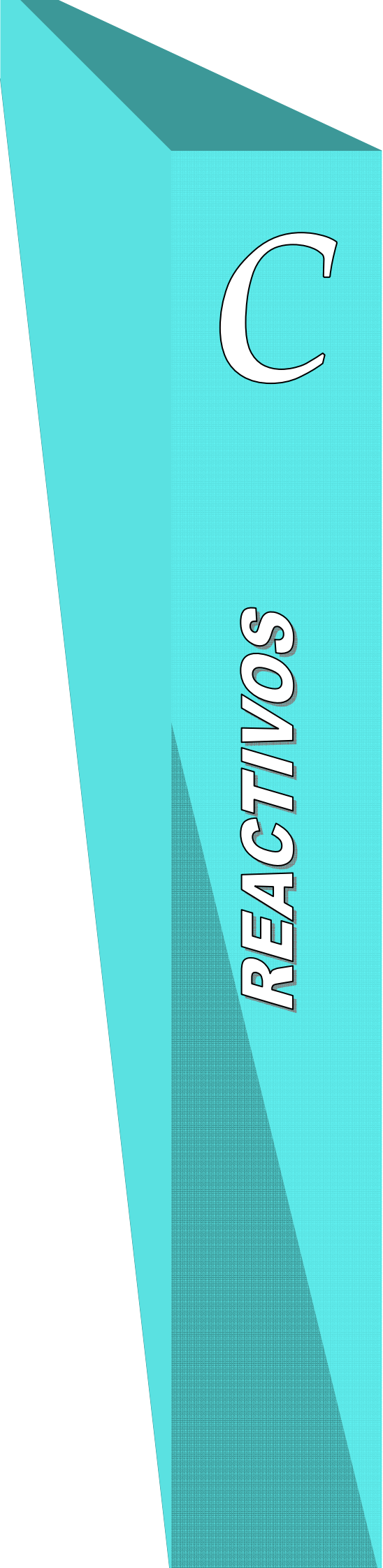
Especificaciones	
<i>Columna (FID)</i>	CP9104; VF-624 ms
<i>Dimensiones columna</i>	30 m x 0,32 mm x 0,45 mm
<i>Temperatura de análisis</i>	100- 200 °C
<i>Rampa</i>	5 °C/min
<i>Tiempo de análisis</i>	20 min
<i>Split</i>	100

Tabla B. 4. Condiciones de operación y especificaciones de operación del equipo de cromatografía de gases para el análisis en la reacción de aromatización de metano.

Especificaciones	
<i>Columna (FID)</i>	CP9104; VF-624 ms
<i>Dimensiones columna</i>	30 m x 0,32 mm x 0,45 mm
<i>Temperatura de análisis</i>	100- 170 °C
<i>Rampa</i>	10 °C/min
<i>Tiempo de análisis</i>	17 min
<i>Split</i>	100

Tabla B. 5. Condiciones de operación y especificaciones de operación del equipo de cromatografía de gases para el análisis en la reacción de deshidrogenación de propano.

Especificaciones	
<i>Columna (FID)</i>	CP7354; CP-PoraBOND Q fused silica PLOT
<i>Dimensiones columna</i>	25 m x 0,53 mm x 0,70 mm
<i>Temperatura de análisis</i>	50 °C
<i>Rampa</i>	isotermo
<i>Tiempo de análisis</i>	17 min
<i>Split</i>	200



C

REACTIVOS

C. REACTIVOS.....	219
C.1. Reactivos gaseosos.....	219
C.2. Reactivos Líquidos	222
C.3. Reactivos Sólidos	223

C

REACTIVOS

C. REACTIVOS

Los reactivos empleados a lo largo de este trabajo tanto para la síntesis de los diferentes catalizadores utilizados, como para llevar a cabo las diferentes reacciones objeto de estudio se describen a continuación.

C.1. REACTIVOS GASEOSOS

Todos los gases fueron suministrados en bombonas de seguridad de acero. Las mezclas gaseosas multicomponente utilizadas para la estimación de los factores de respuesta cromatográficos fueron preparadas de acuerdo a la norma ISO 6142. A continuación se enumeran las purezas y composiciones, así como el fabricante de todos los gases utilizados en este trabajo Tabla C. 1.

Tabla C. 1. Principales características de los gases utilizados.

Reactivo gaseoso	Fabricante	Pureza (%)	Composición (%)	Uso
<i>Argón</i>	Abello Linde S. A.	99,999	----	Reacción y Análisis
<i>Aire</i>	Air Liquide S. A.	99,995	----	Reacción y Análisis
<i>Dióxido de Carbono</i>	Air Liquide S. A.	99,999	----	Reacción
<i>Hidrógeno</i>	Air Liquide S. A.	99,999	----	Reacción y Análisis
<i>Metano</i>	Praxair S. L.	≥99,95	----	Reacción
<i>Nitrógeno</i>	Air Liquide S. A.	99,999	----	Reacción
<i>Oxígeno</i>	Air Liquide S. A.	99,999	----	Reacción
<i>Propano</i>	Abello Linde S. A.	≥99,5	----	Reacción
<i>Patrón 1</i>	Abello Linde S. A.	----	CO 5 CO ₂ 5 O ₂ 20 Ar ... Balance	Calibrado

Tabla C. 2. Principales características de los gases utilizados (Continuación).

Reactivo gaseoso	Fabricante	Pureza (%)	Composición (%)	Uso
<i>Patrón 2</i>	Abello Linde S. A.	-----	Propano .. 30	Calibrado
			Propeno .. 10	
			Etileno 2	
			Metano 2	
			CO 2	
			CO ₂ 2	
			H ₂ 10	
			Ar ... Balance	
			Etileno ... 0,7	
			Etano 0,7	
Acetileno 0,7				
<i>Patrón 3</i>	Carbuos Metálicos S. A.	-----	Metano 2	Calibrado
			CO 10	
			CO ₂ 10	
			H ₂ 30	
			N ₂ Balance	

C.2. REACTIVOS LÍQUIDOS

Tabla C. 3. Principales características de los líquidos utilizados.

Reactivo líquido	Fabricante	Pureza (%)	Uso
<i>Ácido Clorhídrico</i>	Panreac	37	Síntesis de catalizador
<i>Agua ultrapura "miliQ"</i>	Universidad de Zaragoza	-----	Síntesis de catalizador
<i>Benceno</i>	Sigma Aldrich	99,9+ HPLC grade	Calibrado
<i>Ciclohexano</i>	Sigma Aldrich	99+	Calibrado
<i>Ciclohexanona</i>	Sigma Aldrich	99+	Calibrado
<i>Etilbenceno</i>	Sigma Aldrich	99	Calibrado
<i>Tolueno</i>	Sigma Aldrich	99,5+ HPLC grade	Calibrado
<i>m-Xileno</i>	Sigma Aldrich	99	Calibrado
<i>o-Xileno</i>	Sigma Aldrich	98 HPLC grade	Calibrado
<i>p-Xileno</i>	Sigma Aldrich	99+ HPLC grade	Calibrado

C.3. REACTIVOS SÓLIDOS

Tabla C. 4. Principales características de los sólidos utilizados.

Reactivo sólido	Fabricante	Pureza (%)	Uso
<i>Bentonita</i>	Sigma Aldrich	-----	Síntesis de catalizador
<i>Fenol</i>	Sigma Aldrich	≥99	Calibrado
<i>Molibdato de amonio tetrahidratado</i>	Sigma Aldrich	>99.98%	Síntesis de catalizador
<i>Naftaleno</i>	Sigma Aldrich	99+	Calibrado
<i>Nitrato de potasio</i>	Fluka	≥99	Síntesis de catalizador
<i>Zeolita HZSM-5</i>	Süd Chemie Germany (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =27)	-----	Síntesis de catalizador
<i>SiO₂</i>	Degusa	-----	Síntesis de catalizador
<i>Metavanadato amónico</i>	Sigma Aldrich	99+	Síntesis de catalizador
<i>Trans-diclorodiamina de platino (II)</i>	Starem Chemicals Inc.	99	Síntesis de catalizador

ESTUDIO FLUIDODINÁMICO.

VELOCIDAD DE MÍNIMA FLUIDIZACIÓN

D

D

ESTUDIO FLUIDODINÁMICO. VELOCIDAD DE MÍNIMA FLUIDIZACIÓN

Cuando un fluido atraviesa un lecho de partículas finas, se producen diferentes situaciones dependiendo de la velocidad superficial de paso del gas (u_0). A u_0 bajas, las partículas permanecen estáticas y se tiene entonces un *lecho fijo*. Al aumentar u_0 se alcanza un punto en que las partículas empiezan a moverse por efecto del flujo ascendente del gas (o del líquido). Se dice entonces que el lecho está a su velocidad de mínima fluidización (u_{mf}). Al aumentar u_0 por encima de u_{mf} , se producen burbujas y aumenta la agitación y movimiento de las partículas sólidas. Cuando todo el lecho se pone en movimiento, se dice que está completamente fluidizado. La u_0 mínima para alcanzarlo se denomina u_{mf} y es claramente superior a u_{mf} .

La porosidad (ϵ , volumen de huecos/volumen total) en un lecho fijo depende del estado del lecho. El valor máximo de la porosidad lo tiene el *lecho en estado aflojado o derramado*. Éste se obtiene, por ejemplo, fluidizando el lecho y

disminuyendo poco a poco el caudal de aire. El valor mínimo de la porosidad lo tiene el *lecho empaquetado* que se logra apelmazando o dando unos golpecitos al lecho hasta que no se observe reducción de volumen.

Se denomina velocidad mínima de fluidización, u_{mf} , al valor de la velocidad necesaria para que se inicie la fluidización.

La velocidad mínima de fluidización se ha determinado mediante ensayos a una temperatura cercana a las habituales de operación en los posteriores ensayos con reacción, utilizando un reactor de 3 cm de diámetro (como el descrito en el apartado 2.2). Para la determinación de ésta se parte del lecho inicialmente en estado fijo aflojado. El lecho de catalizador se ha fluidizado utilizando gas inerte, el cual se ha utilizado como inerte a lo largo de este trabajo.

La pérdida de carga teórica en las condiciones de mínima fluidización, se ha obtenido como el cociente entre el peso de catalizador y la sección del reactor: $\Delta P = \frac{W}{S}$.

Esta velocidad se ha expresado en esta memoria como caudal de gas medido en condiciones normales (cm^3 (STP)/min), dividido por el área transversal, lo que se indica como cm (STP)/min.

La velocidad experimental de mínima fluidización del catalizador se ha determinado gráficamente como el punto de corte entre la recta correspondiente a la pérdida de carga del lecho fijo y la citada pérdida de carga teórica.

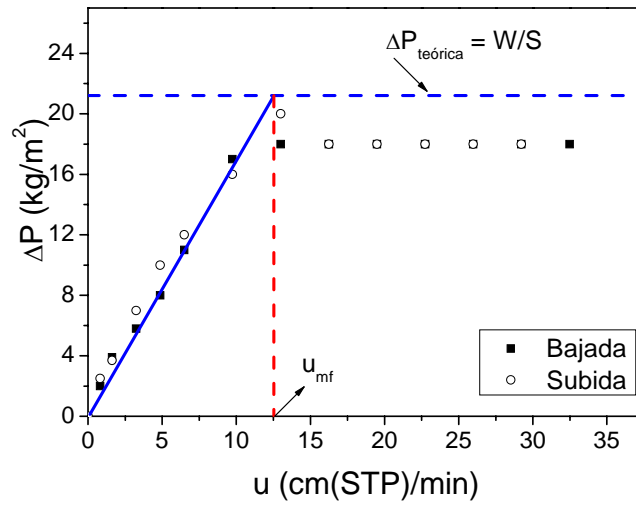


Figura D. 1. Determinación de la velocidad de mínima fluidización.

La velocidad relativa es un parámetro utilizado para determinar el grado de fluidización de un lecho, y se define como el cociente entre la velocidad del gas y la velocidad mínima de fluidización:

$$u_r = \frac{u}{u_{mf}}$$

