



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

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

José Antonio Medrano Jiménez

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA

Noviembre 2011

Director: *Ignacio Julián Burillo*

Ponente: *Javier Herguido Huerta*

ANEXOS

ANEXO A

REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

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

A.1) El fenómeno de la fluidización:

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

A una mayor velocidad de fluido se alcanza un punto donde todas las partículas se encontrarían suspendidas por la acción de fluido ascendente. En ese momento las fuerzas de fricción entre las partículas y el fluido corresponderían únicamente al peso del lecho de partículas, ya que la componente vertical de las fuerzas compresivas entre las partículas desaparece y la caída de presión en la sección del lecho se corresponde únicamente al peso del fluido y de las partículas en dicha sección. En ese momento se considera que el lecho está recientemente fluidizado, pudiéndose referir a él como “lecho de fluidización incipiente” o “lecho de mínima fluidización” (Figura A.1b) [28].

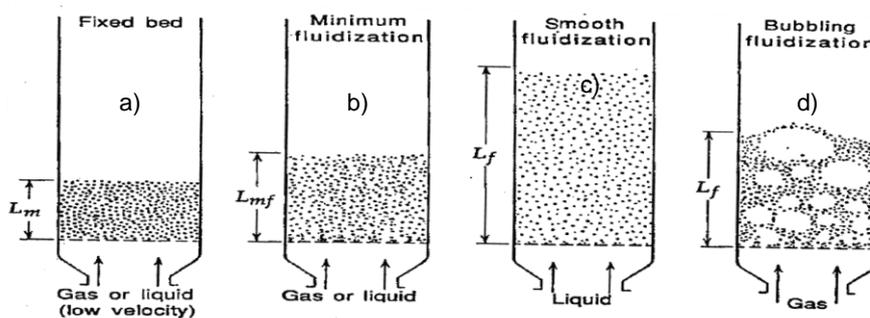


Figura A.1 [28] Esquemas de la fluidización. a) Lecho fijo; b) Lecho de mínima fluidización; c) Lecho fluidizado con líquido; d) Lecho fluidizado con gas

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

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

La fluidización es un fenómeno que se ve afectado por una serie de factores que lo posibilitan o lo dificultan, es decir, se puede hablar de la calidad de la fluidización [28,29], que va acompañada de la facilidad con la cual las partículas fluidizan, así como el rango de operación en el cual es posible éste fenómeno. El más importante de todos está relacionado con el tamaño y distribución de tamaños del sólido. Por lo general las partículas finas tienden a agruparse y aglomerarse. En cambio, si éstas poseen un amplio rango de tamaños es posible trabajar en un rango amplio de velocidad de fluido, permitiendo tener unas condiciones de operación flexibles.

Por el contrario, los lechos con un tamaño de partícula muy uniforme suelen fluidizar peor pudiendo provocar severos daños estructurales en lechos grandes. En este caso se puede mejorar la calidad de la fluidización añadiendo una pequeña cantidad de partículas finas que actuarían como lubricantes [28].

El segundo factor más importante para una buena fluidización es el ratio empleado entre densidad de sólido y de fluido. Normalmente los sistemas líquido-sólido fluidizan de forma homogénea, pero en cambio los sistemas gas-sólido exhiben un comportamiento más heterogéneo. En estos últimos pueden aparecer grandes desviaciones de un comportamiento considerado como normal cuando se trabaja con partículas de baja densidad en gases densos y viceversa. Es por ello que resulta necesario obtener el compromiso entre ambos para alcanzar un buen régimen de fluidización durante una operación [28].

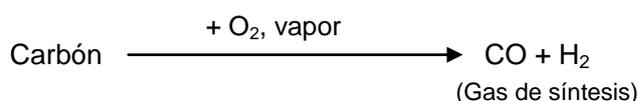
Asimismo existen otros factores que afectan directamente a la calidad de fluidización, como son la geometría del reactor, la disposición del gas de entrada o el tipo de sólido: su forma, rugosidad, dureza o resistencia a la atrición [28].

Uno de los grandes motivos por los cuales se trabaja con lechos fluidizados radica en la serie de ventajas que aportan en un proceso industrial. Algunas de las ventajas de este sistema son [28-32]:

- Una baja pérdida de carga en comparación con lechos fijos.
- Contacto muy eficiente entre el sólido y el fluido.
- La rápida mezcla de los sólidos permite alcanzar unas buenas condiciones isotermas a lo largo de todo el reactor, de forma que en operación sea posible controlarlo de forma simple y fiable.
- Debido a la buena transferencia existente en un lecho fluidizado se mejora la resistencia a cambios de temperatura, respondiendo lentamente a cambios abruptos en las condiciones de operación, dando un elevado margen de seguridad al proceso.
- La circulación de sólidos entre dos lechos fluidizados permite retirar (o añadir) una importante cantidad de calor producido (o necesitado) en reactores de grandes dimensiones, posibilitando la realización de dos reacciones diferentes al mismo tiempo, así como trabajar a diferentes velocidades de fluidización.
- Es idóneo para operaciones a gran escala.
- La transferencia de calor entre el lecho fluidizado y un objeto inmerso en él es elevada, de forma que puede ser empleado como un intercambiador de calor requiriendo unas áreas superficiales pequeñas.

A.2) Historia y aplicaciones de los lechos fluidizados:

Es en 1637 cuando se recoge por primera vez información a cerca de la aplicación tecnológica de la fluidización, más concretamente en el libro “*Applying the principles learned from the nature*” donde, a través de un proceso de vibración se produce la separación de las arenas del grano [33]. Pero no es hasta el año 1926 cuando se desarrolla a escala industrial el primer proceso operativo en un lecho fluidizado. Este primer reactor era el conocido como gasificador de carbón “Winkler” [34], que poseía 13 metros de altitud y 12 m² de sección. En él se generaba un lecho en forma de “smooth”, produciéndose la siguiente reacción:



Posteriormente, en 1940, en medio de la 2ª guerra mundial Estados Unidos se anticipó a las necesidades de abastecimiento de gasolina de gran octanaje para la aviación, de forma que desarrolló la tecnología FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) en un nuevo reactor de lecho fluidizado para su producción. Fue la empresa Exxon la encargada de desarrollar esta nueva aplicación tecnológica de los lechos fluidizados, logrando una capacidad del proceso de hasta 13000 *barrels* (barriles) diarios [35].

Desde entonces la tecnología de los reactores de lecho fluidizado se ha ido desarrollando hasta hoy en día, adaptándolo y modificándolo en función del tipo de sólido a fluidizar, tamaño de partícula, velocidad de flujo requerida o tipo de fluido empleado. Así, es posible distinguir en la actualidad un gran número de reactores genéricos que se basan en la tecnología de la fluidización y que se recogen en la Tabla A.1 [29].

Tabla A.1 Diferentes configuraciones de lechos fluidizados

| Nombre genérico de reactor | Fluido | Tamaño de partícula | Velocidad de fluidización |
|-------------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|
| Burbejante | Gas | Medio-grande | Baja |
| Flujo turbulento | Gas | Pequeño-medio | Media |
| Riser circulante | Gas | Pequeño | Alta |
| Lecho líquido-sólido | Líquido | Medio-grande | Baja |
| Lecho líq.-gas-sól. | Gas y Líquido | Medio-grande | Baja |
| Lecho líq.- sól. Circulante | Líquido | Pequeño-medio | Alta |
| L. gas - líq- sól. Circulante | Gas y Líquido | Pequeño-medio | Alta |
| Lecho de flujo inverso | Líquido | Pequeño-medio | Baja |

Esa posibilidad de adaptación que poseen los reactores de lecho fluidizado ha permitido su implantación y desarrollo en la industria moderna. Por eso a la hora de implantar un nuevo proceso resulta necesario optimizar no sólo el diseño del reactor, sino cada una de las variables que van a entrar en juego durante el proceso. De esta forma aparece el objetivo de conseguir en cada caso una elevada eficiencia en la reacción que se desea llevar a cabo.

Dentro del marco de realización del presente proyecto se encuentra el grupo de investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza, el cual acumula más de una década investigando diferentes alternativas tanto a los procesos industriales ya existentes que presentan problemas de desactivación del catalizador por formación de coque, como a procesos de oxidación catalítica donde es necesaria una separación de etapas de oxidación-reducción [3-6]. Así aparece la idea de aunar las ventajas operativas que ofrecen los reactores de lecho fluidizado, pero distinguiendo dos zonas diferentes dentro del mismo dispositivo permitiendo el trasvase de sólidos de una zona a otra.

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

La patente de Mosanto [36] para la producción de etilbenceno a partir de la dimerización oxidativa de tolueno fue el primer registro en el cual existía una alimentación de agente oxidante por la zona inferior del reactor y de reactivo por una zona intermedia del lecho. Fue más adelante cuando se desarrolló un reactor de lecho fluidizado en el cual se distinguían una zona oxidante y otra reductora en el cual existía transferencia de sólidos entre ambas [37]. Esto ocurrió en 1979, aunque dicho sistema se quedó en un mero prototipo, ya que no llegó a ser utilizado experimentalmente. Fue ese mismo año cuando Callahan [38] presentó una solicitud de patente al describir un sistema en el cual se llevaba a cabo la reacción y la regeneración de tal forma que el sólido se podía transferir de una zona a otra pero que en cambio no existiese mezcla de gases de una zona y otra. En 2007 Ros [39] presentó una solicitud de patente al describir un reactor de dos zonas de diferente sección en el cual el objetivo era poder cambiar el tiempo de residencia del sólido entre ambas zonas.

En el marco de investigación del presente proyecto, el grupo de investigación del CREG de la Universidad de Zaragoza se ha centrado en la investigación de sistemas catalíticos heterogéneos [40-44] basados en deshidrogenación de alcanos y en reformado oxidativo a partir del desarrollo de dos sistemas capaces de generar diferentes atmósferas dentro del mismo lecho, posibilitando el trabajo en continuo en los diferentes procesos investigados. Ambos se registran como el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) (Figura A.2a) y el reactor de lecho fluidizado de circulación interna (RLFCI) (Figura A.2b). Así, en el año 2008 el CREG consiguió la patente del “*reactor de lecho fluidizado de dos zonas*” [45], que se caracteriza por poder trabajar con diferentes atmósferas dentro de un mismo espacio físico.

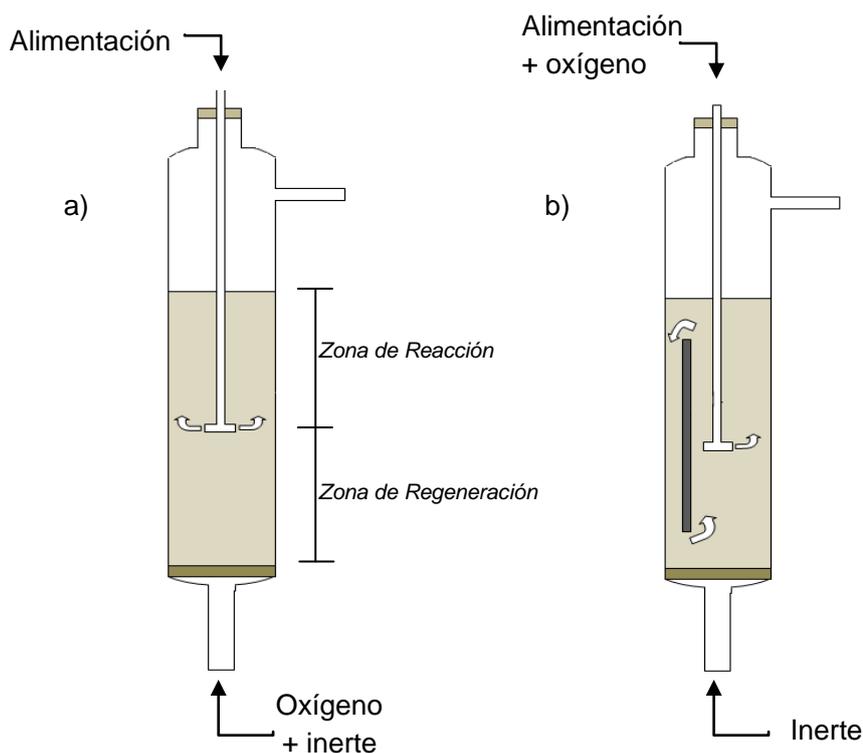


Figura A.2 Diferentes configuraciones de reactores de lecho fluidizado. a) RLFZD; b) RLFCI

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

El principio de funcionamiento del RLFCI es similar: también se generan dos zonas (regeneración y reacción) de diferente sección dentro del mismo sistema, separadas entre sí por una lámina vertical excéntrica en su interior, que posibilita la transferencia de catalizador de una zona a otra como consecuencia de cambios de velocidad a ambos lados de la lámina generando gradientes de presión interna. Éste es un sistema que el CREG ha empleado tanto en la deshidrogenación oxidativa de butano [43] como en la deshidrogenación de propano [42].

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

A.4) Línea investigadora del CREG en Reactores de Dos Zonas (RLFDZ):

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

En sus inicios, el RLFDZ se empleó para llevar a cabo una oxidación catalítica selectiva (acoplamiento oxidativo de metano) [44] puesto que los métodos habituales de operación eran incapaces de controlar el estado de oxidación del catalizador, provocando una pérdida de selectividad al producto deseado. Para ello se emplearon catalizadores tipo redox, posibilitándose la separación de zonas con diferente estado de oxidación en el RLFDZ. Así, en una de ellas se produce la reacción de oxidación selectiva, mientras que en la otra se re-oxida al catalizador para dejarlo en su forma reactiva. De esta forma se conseguía controlar el estado de oxidación del catalizador y, por lo tanto, incrementar la selectividad al producto deseado.

Posteriormente quedó demostrado como la selectividad a olefinas (butadieno) se incrementa al usar el RLFDZ para la reacción redox de deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre catalizadores de VMgO [40]. Además, se consiguieron aumentar los rendimientos en la oxidación parcial del n-butano para la obtención de anhídrido maleico cuando se empleaba un RLFCI y catalizador comercial VPO [42] respecto a otros sistemas estudiados, como reactores de lecho fijo o de membrana [43].

Otra aplicación que se le dio al RLFDZ fue en las reacciones de deshidrogenación de alcanos, más concretamente la de n-butano [41] y propano [43] empleando catalizadores de Cr₂O₃/Al₂O₃. En estas reacciones la formación de coque provocaba la desactivación del catalizador, pero el uso del RLFDZ permitía la existencia de dos zonas. En la superior se producía la reacción de deshidrogenación (coquización), mientras que en la inferior se regeneraba el catalizador añadiendo oxígeno diluido que quemaba por combustión la materia carbonosa que hacía perder reactividad al catalizador.

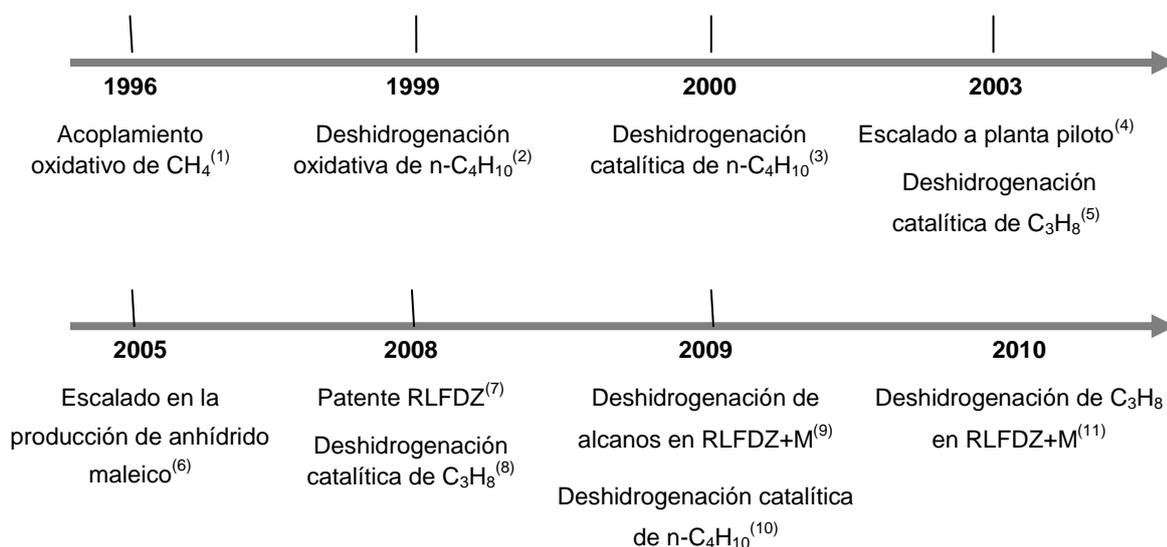
Para estas reacciones se emplearon reactores de cuarzo de sección constante (3cm de diámetro). Con el objetivo de comprobar la influencia del tamaño del reactor sobre los procesos, se realizó un escalado a planta piloto diseñando reactores de mayor tamaño (6 y 10 cm de diámetro). En ellos quedó comprobado como los resultados obtenidos eran similares a los observados a menor escala [42]. Además, también se recuperó el estudio de oxidación parcial del n-butano [43] comprobando que el paso a una mayor escala conducía a los mismos resultados a los registrados con anterioridad.

Más tarde se ideó el RLFDZ con cambio de sección entre las zonas de regeneración y reacción. Esta disposición permitía trabajar con diferentes velocidades reducidas en cada zona posibilitando un mayor control del proceso. El hecho de tener una menor sección en la zona de regeneración permitía introducir un menor caudal de agente oxidante diluido, por lo que el caudal total que debía atravesar la zona superior (reacción) era menor, alcanzándose unos mayores tiempo de residencia, y por lo tanto, mayores conversiones en los procesos. Bajo este sistema se estudió la deshidrogenación de alcanos [4], observando una mejora global del proceso en comparación con estudios anteriores.

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

Ampliando el campo de investigación del CREG, se han estudiado sistemas multifuncionales de otras universidades donde destaca la incorporación de membranas en procesos llevados a cabo en lechos fluidizados los cuales han provocado, bien por una distribución selectiva de reactivo o por la retirada selectiva de un producto de la reacción, un aumento en el rendimiento de los procesos llevados a cabo. Bajo este conocimiento el CREG decidió implantar ya en 2005 la tecnología de las membranas en el RLFZ para la deshidrogenación de propano [4,7]. Con estos estudios se logró comprender el funcionamiento del proceso asentándose las bases para el presente proyecto al realizar cambios en el planteamiento inicial. De esta forma se deseaba obtener un incremento en el rendimiento global del proceso, el cual lleva asociado un aumento en la formación de coque, efecto mitigado con el uso del reactor de dos zonas. Así se lograría aunar la principal ventaja que aportan las membranas al proceso (mejora del rendimiento) solucionando el principal inconveniente que éstas poseen (mayor formación de coque) al trabajar con el RLFZ, el cual aportaría su principal ventaja, el poder trabajar en continuo al regenerar el catalizador en la zona inferior del sistema.

A continuación se muestra un diagrama con la evolución histórica de los estudios que ha ido realizando el CREG hasta la fecha. Además, en la Figura A.3 se pueden observar las diferentes modificaciones realizadas a los RLFZ empleados.



(1) R. Ramos, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. [44]

(2) J Soler, J.N. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. [40]

(3) C. Callejas, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez y J. Santamaría. [41]

- (4) O. Rubio, J. Herguido y M. Menéndez. [42]
- (5) J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [3]
- (6) J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [43]
- (7) M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler y M.P. Gimeno. [45]
- (8) M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [25]
- (9) M.P. Gimeno, Z.T. Wu, J. Soler, J. Herguido, K. Li y M. Menéndez. [4]
- (10) M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido y M. Menéndez. [6]
- (11) Julián [7]

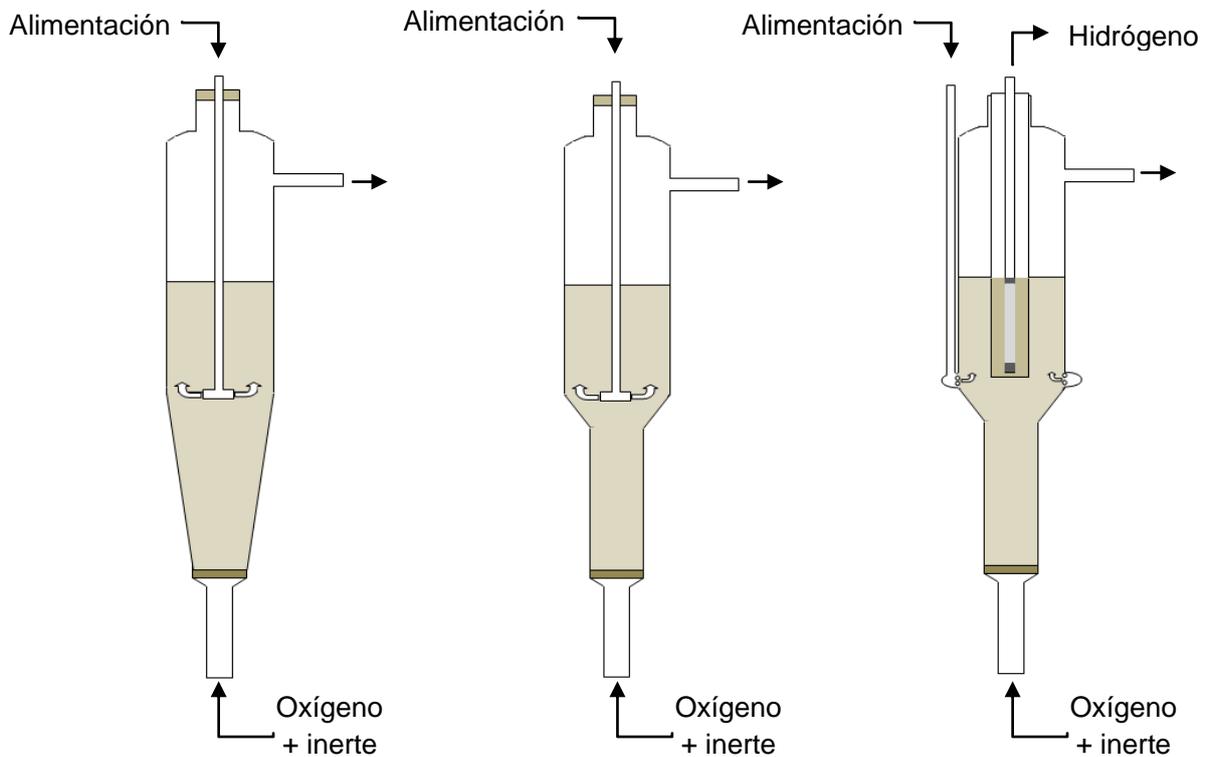


Figura A.3 Otras configuraciones del RLFZ empleados por el CREG. a) RLFZ con cambio de sección progresivo; b) RLFZ con cambio brusco de sección; c) RLFZ con cambio brusco de sección + Membrana permeoselectiva al H₂

A.5) Reactores de membrana:

Considerando la definición dada por la IUPAC [46] un reactor de membrana es aquel dispositivo capaz de integrar simultáneamente una reacción (reformado oxidativo, reformado con vapor, etc.) y una separación por la acción de una membrana dentro de un mismo dispositivo físico. Así, las membranas no actuarían únicamente como agente separador, sino que tendrían influencia directa sobre la reacción en sí misma.

Las limitaciones que poseen este tipo de reactores radican en la adaptabilidad de la membrana tanto al reactor como al proceso. Por lo general se pueden distinguir dos tipos de membranas, las poliméricas y las inorgánicas o cerámicas [46]. Las membranas poliméricas permiten mejorar procesos que se llevan a cabo a bajas temperaturas, pero resultan inoperativas cuando las condiciones de reacción son más agresivas. Es por eso que actualmente las investigaciones se están centrando en la implantación de membranas inorgánicas o cerámicas, ya que poseen una mayor estabilidad térmica, resistencia química y resistencia física, si bien es cierto que actualmente se encuentran en fase de desarrollo e investigación.

Dentro de los diferentes reactores de membrana existentes [46] destacan algunos conocidos genéricamente como *Reactores de Membrana catalíticos* (CMR), *Reactores de Membrana de Lecho Fijo* (PBMR), *Reactores de Membrana Catalíticos no permeoselectivos* (CBMR) o los *Reactores de Membrana de Lecho Fluidizado* (FBMR).

Principalmente estos reactores se emplean para llevar a cabo reacciones limitadas por la conversión de equilibrio. De hecho, la capacidad de separación de las membranas es utilizada para la mejora del comportamiento de un sistema catalítico, pudiendo ser desglosadas las aplicaciones de los reactores de membrana en dos grandes grupos: la separación selectiva de un producto (aplicación extractora) o adición selectiva de un reactante (aplicación distribuidora).

El proceso más ampliamente estudiado en este tipo de reactores está basado en el empleo de membranas inorgánicas de Pd para la retirada selectiva de H₂ en procesos de deshidrogenación de alcanos y en procesos de reformado catalítico. En estos procesos limitados por el equilibrio termodinámico es posible, mediante la retirada selectiva del H₂, aumentar de forma considerable la conversión y rendimiento del proceso. El principal problema para su implantación industrial radica en el elevado coste del Pd así como un notable incremento de deposición de sustancia carbonosa en la superficie del metal al trabajar en un proceso continuo, inhibiendo la acción de retirada de H₂ y provocando una acusada disminución en la conversión del proceso [46].

Por todo ello se ha desarrollado la aplicación de un reactor de membrana acoplado a un reactor de lecho fluidizado de dos zonas, con la intención de aunar las ventajas que posee el primero (incremento del rendimiento del proceso en reacciones limitadas por el equilibrio termodinámico) con las del segundo (posibilidad de trabajar en continuo sin pérdida de rendimiento). De tal forma sería posible superar las limitaciones que ofrece un reactor de membrana incrementando de forma notoria el rendimiento del proceso a nivel industrial.

A.6) Integración de procesos: Reactor multifuncional:

En el presente proyecto se ha realizado el diseño de un nuevo reactor multifuncional basado en antiguos RLFDZ con cambios de sección así como en el reactor de RLFDZ+M existente. En este caso se aprovecha el cambio de sección entre la zona inferior y la superior para permitir trabajar con diferentes velocidades de flujo de forma que sea posible ajustar de una forma más eficiente los caudales de entrada al reactor en las diferentes zonas. Así, éste se compone de dos tubos de cuarzo conectados entre sí formando un ángulo de 60° (cambio de sección)), donde la zona inferior corresponde a la zona de regeneración del catalizador y posee un diámetro interno de 1,6cm, mientras que la superior posee un diámetro interno de 3,0cm y en ella se lleva a cabo la reacción. El ángulo de 60° supone un cambio de sección suficientemente gradual (no muy brusco) para evitar la aparición de regiones de lecho defluidizadas (zonas muertas), de acuerdo con los estudios fluidodinámicos que se están llevando a cabo paralelamente en el grupo CREG. La distribución de gases en la zona inferior se realiza a través de una placa porosa de cuarzo con diámetros de poro entre 30 y 50 µm, mientras que la distribución de reactivo en la zona de reacción ha sufrido una variación respecto al diseño anterior [7,25] para llevar a cabo la deshidrogenación de propano. Ahora la distribución de la misma se realiza desde la zona superior del reactor a través de una varilla distribuidora de cuarzo de 4mm de diámetro externo que baja hasta el punto donde comienza el cambio de sección (Figura A.4a). En el modelo anterior esta distribución se realizaba desde un lateral a través de una camisa perforada en el punto final del cambio de sección (Figura A.4b), lo que provocaba que la mezcla entre las dos zonas del reactor no fuera tan eficiente como la deseada. Con esta nueva disposición de entrada del reactivo es posible ajustar la altura relativa de las dos zonas provocando un mejor contacto y paso de sólido entre las fases.

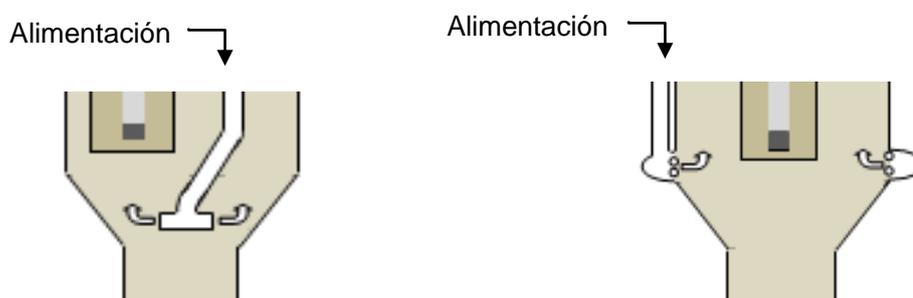


Figura A.4 Modificación del punto de la alimentación al proceso. a) Entrada desde la parte superior; b) Entrada desde una camisa lateral perforada

Tras diseñar el RLFDZ se acopló la membrana de Pd al sistema desde la zona superior y en paralelo con la alimentación de reactivo. Con el objetivo de proteger físicamente la membrana de fibra hueca de las partículas sólidas de catalizador, ésta se introdujo en una membrana de alúmina de 1cm de diámetro externo y tamaño de poro de 3µm que previamente había sido esmaltada para que únicamente permitiera el paso de gases a su través por la zona orientada directamente a la capa de Pd de la membrana selectiva al H₂ (ver *Anexo B*). La conexión entre ambas membranas se realizó empleando *Araldit*, una resina epoxi de sellado, mientras que el resto de conexiones de entradas y salidas de gases del reactor se realizaron con tuberías de silicona. El principal problema que podía aparecer estaba asociado al deterioro de las tuberías de silicona por la acción

del calor, ya que se operaba en rangos de temperatura entre 500 y 600°C pero, al encontrarse éstas suficientemente alejadas del horno calefactor, en ningún caso se alcanzaron temperaturas superiores a 100°C en dichos puntos, por lo que desapareció esta posibilidad.

De este modo, se adaptó el RLFDZ+M a la instalación para realizar el estudio de la reacción de deshidrogenación de propano, con el objetivo de comprobar la afección al desarrollo del proceso de la retirada selectiva del H₂ producido en la reacción, y encontrar un estado estacionario de operación, por la acción de las dos zonas del lecho fluidizado, que remedien el problema de deposición de materia carbonosa causada por la acción de la membrana. En la Figura A.5 se puede observar el esquema básico del reactor de membrana.

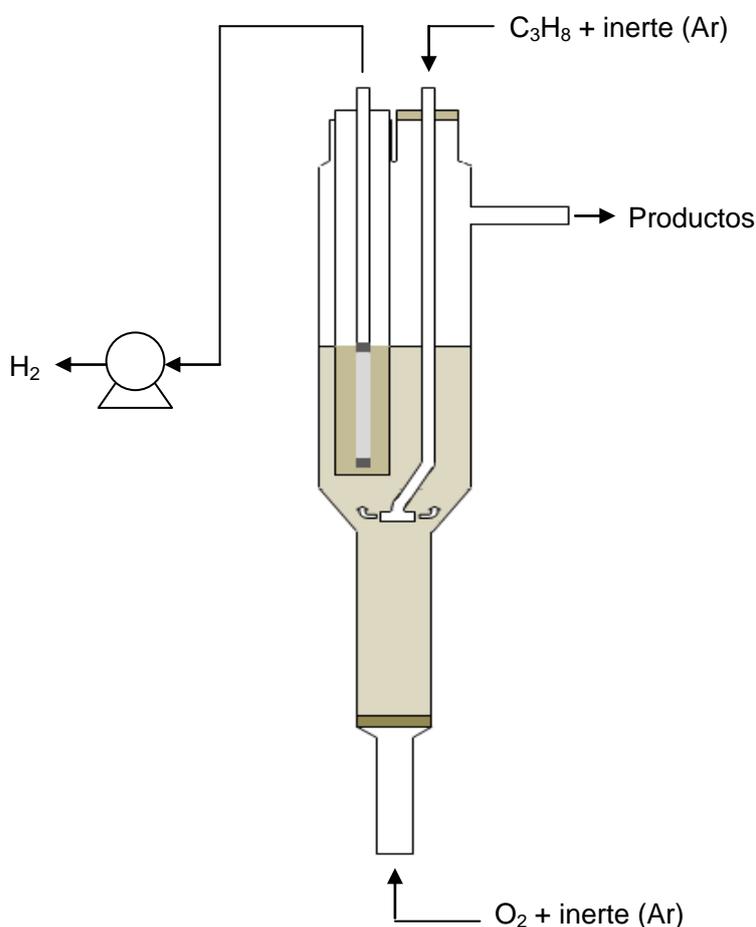


Figura A.5 Esquema básico del RLFDZ con membrana de Pd permeoselectiva a H₂ empleado durante la investigación.

ANEXO B

MEMBRANAS DE PALADIO. SÍNTESIS, PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN

Una membrana es una fase permeable, generalmente con forma de film delgado, de una amplia gama de materiales, que comprende desde sólidos inorgánicos hasta diferentes tipos de polímeros. Su principal objetivo es controlar el intercambio de materia entre dos fases fluidas adyacentes actuando de una forma selectiva como si de una barrera se tratase para separar las diferentes especies, bien por tamizado o mediante un control de la tasa de permeación a su través. Los procesos asociados al transporte a través de la membrana son el resultado de un flujo forzado asociado en su mayoría con gradientes de presión, temperatura, concentración o potencial eléctrico entre las dos fases adyacentes [47].

Gran parte de los progresos asociados a la separación con membranas o reactores de membrana han tenido lugar durante los últimos veinte años, principalmente en el desarrollo de nuevos materiales capaces de soportar elevadas temperaturas y/o tener una elevada resistencia mecánica. Por lo general las membranas inorgánicas ofrecen una serie de ventajas respecto a las orgánicas, como son una mayor estabilidad a altas temperaturas (>373 K) y una buena resistencia química y mecánica. La síntesis de materiales inorgánicos microporosos o densos estables para la preparación de membranas es el factor clave para provocar un incremento en el número de aplicaciones de procesos catalíticos empleando separaciones con membranas.

Las membranas porosas con un diámetro medio de poro >50nm son calificadas (según la IUPAC) como macroporosas, mientras que aquellas con un tamaño de poro comprendido entre 2 y 50nm son mesoporosas; las membranas microporosas son aquellas con un diámetro medio de poro inferior a 2nm. En la Tabla B.1 se muestran sus principales características con referencia a la permeación de H₂.

Tabla B.1 Diferentes características de las membranas porosas y densas [47].

| Membrana | $\varnothing_{\text{poro}}$ (nm) | Mecanismo de difusión | $\alpha_{\text{H}_2/\text{otro gas}}$ | Permeabilidad a H ₂ | Pérdida de reactante |
|-------------|----------------------------------|----------------------------|---|--------------------------------|----------------------|
| Macroporosa | >50 | Poiseuille (flujo viscoso) | 1 | Muy alta | Alta |
| Mesoporosa | 2-50 | Knudsen | $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 3,74$ | Alta | Media |
| Microporosa | >2 | Proceso activado | Alta | Media | Baja |
| Densa | - | Fick | Infinita | Muy baja | - |

Las membranas macroporosas no muestran selectividad alguna respecto a otro gas debido a la muy elevada permeabilidad a través de sus poros. Las membranas mesoporosas poseen una baja selectividad al estar asociada su permeación principalmente por mecanismos de difusión tipo Knudsen, por lo que la separación sólo se ve afectada por el tamaño molecular de los gases.

En el lado opuesto, las membranas densas de paladio presentan una selectividad infinita a hidrógeno. El nivel de permeabilidad está limitado por el espesor de la membrana, el cual determina su resistencia mecánica y durabilidad. Además evitan el problema de “*pérdida de reactante*”, el cual tiene lugar al emplear otro tipo de membranas en los reactores de membrana. El uso de membranas densas de paladio comerciales (espesores de 100-150 μm) presenta dos grandes inconvenientes [47]: a) el flujo de hidrógeno es pequeño, y b) las membranas son mucho más caras debido al coste del paladio.

El mecanismo de transporte del hidrógeno a través de las membranas de paladio está asociado a la interacción de los átomos de hidrógeno con el metal. El H₂ se disocia produciéndose su quimisorción sobre la superficie de la membrana y, posteriormente, se disuelve en la matriz de Pd. Por último, el hidrógeno mono-atómico difunde hacia el otro lado de la membrana debido a la ΔP_{H_2} a ambos lados de la misma donde se recombina. Además, otros estudios demuestran que ningún otro gas es capaz de permear con este mecanismo a través de la capa de Pd [47].

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

Dentro del campo de membranas, la deposición de finas capas de metal ha ido mejorando en los últimos años. Dentro de los diferentes métodos reportados en la literatura especializada [47] destacan: deposición física de vapor, deposición química de vapor, implementación iónica, gel-sólido, electrodeposición, deposición a láser y pirolisis térmica. La elección de un método u otro puede depender de muchos factores, como del sustrato, soporte, la naturaleza de la aplicación, la facilidad en la deposición, el espesor requerido, el coste, la superficie de contacto, la forma geométrica o pureza. A escala de laboratorio los principales requerimientos son el espesor, la impermeabilidad y la duración.

En muchos casos, donde la capa de paladio es menor que unos micrómetros, el flujo de hidrógeno es inversamente proporcional al espesor [47].

Para el presente proyecto se han empleado unas membranas de fibra hueca de paladio suministradas por el grupo de investigación de Ingeniería Química dirigido por el Dr. K. Li del *Imperial College* de Londres (UK).

B.1) Síntesis de membranas cerámicas de fibra hueca:

El procedimiento utilizado en la síntesis de la membrana de fibra hueca, llevada a cabo por el grupo del Dr. K. Li a partir de precursores poliméricos, es el descrito en la literatura [12,48]. El proceso consta de tres grandes etapas: preparación de la suspensión para hilado por “spinning”, hilado de los precursores de la fibra hueca cerámica y sinterización final.

La suspensión a mecanizar para fabricar la membrana de fibra hueca de alúmina contiene, en esencia: polvos de alúmina, aditivos, aglomerantes y disolventes. Al seleccionar los polvos a utilizar, es preciso tener en cuenta el tamaño de partícula, la distribución y su forma. Estos factores afectan decisivamente a la porosidad, el tamaño de poro y la distribución de tamaños de poro de la fibra final [49]. La relación de materiales empleados se muestra en la Tabla B.2.

Tabla B.2 Materiales utilizados en síntesis de la fibra hueca cerámica [12,48]

| Compuesto | Fracción | Función |
|-----------------------------|---|----------------------|
| Polvo de alúmina | 0,01 μ m: 0,05 μ m: 1 μ m (1:2:7) | Material de membrana |
| Polisulfonato (PESf) | - | Aglomerante |
| N-metil-2-pirrolidona (NMP) | - | Disolvente |
| Arlacel (P135) | - | Aditivo |

En primer lugar se dispersan los polvos de alúmina (58,7%peso) en el disolvente para disgregar los aglomerados ligeros, crear una capa de dispersante sobre las partículas primarias y mantenerlas alejadas mediante efectos estéricos o electrostáticos. Para ello, se disuelve una determinada cantidad de dispersante y después se añade el polvo cerámico.

Posteriormente, se añaden el aglomerante (6,1%peso) (en polvo o diluido). La mezcla se agita durante 48h [48] hasta que los aglomerantes quedan completamente disueltos y la suspensión gana viscosidad con el tiempo. En esta fase se ajusta la “spinnability”, el parámetro que mide la capacidad de controlar el modelado de las fibras. El ajuste se realiza modificando la viscosidad de la suspensión añadiendo aditivos o aumentando la concentración en polvo de alúmina hasta alcanzar la requerida. Se dice que una solución es “spinnable” cuando $\mu_{\text{susp}} \geq 10$ Poise y, en ese caso, las fibras pueden ser mecanizadas a través de un orificio [50].

A continuación, se acondiciona la suspensión (“pre-spinning”), desgasificándola para eliminar el aire que haya podido quedar retenido durante el proceso de mezcla (las burbujas de aire pueden causar defectos en los precursores de membrana). La técnica utilizada es la “*aspiración parcial con agitación*” (desgasificación a vacío durante 2h y presurización de la suspensión a 7-20 psig con N₂).

Una vez preparada la suspensión, ésta puede ser extruida para dar forma a la membrana. El proceso de spinning para formar las fibras huecas cerámicas se lleva a cabo, por extrusión, en una máquina de hilado de fibras haciendo pasar la suspensión a través de un orificio de diámetro interno y externo de 1,2 y 3 mm respectivamente. La extrusión se realiza dentro de un recipiente de 120 L conteniendo agua [49] que actúa como coagulante. Además también se bombea agua por la zona interior del orificio para coagular la parte interna de la fibra hueca. Para ello se emplean caudales que varían desde 3 hasta 21 mL/min. La velocidad de extrusión de la suspensión para spinning y el caudal de coagulante interno se controlan y monitorizan mediante dos bombas Harvard PHD 22/2000 Hpsi.

Una vez extruida la membrana hay que acometer el proceso final de sinterización. Para ello, antes de someter a la membrana a diferentes etapas de calentamiento, y con el fin de eliminar las trazas de disolvente de las membranas de fibra hueca, éstas se lavan en agua, la cual debe reemplazarse periódicamente cada 48 horas. Finalmente, para sinterizar los precursores de la membrana de fibra hueca es necesario realizar un proceso en tres etapas:

En primer lugar se incrementa (desde el ambiente) la temperatura de las membranas a razón de 2°C/min hasta 600°C manteniendo la temperatura durante 2 horas. De esta forma se logra vaporizar progresivamente el agua de lavado restante (presinterización), secando los precursores de membrana. Además se disminuye el riesgo de fractura debido al estrés térmico. Durante esta fase de calentamiento también se produce la termólisis, donde se queman los componentes orgánicos que pudieran estar presentes y que pueden generar defectos en la futura membrana.

Posteriormente se incrementa la temperatura hasta 1000°C a razón de 5°C/min y se mantiene durante 2 horas. En este caso se acondiciona la membrana para el posterior calentamiento hasta 1200-1600°C a razón de 5°C/min y mantenimiento de 4 h donde se produce la sinterización de la fibra hueca. En esta última etapa se cambia el movimiento de las partículas en las fibras precursoras en función del cambio en la densidad total, del comportamiento de los granos gruesos (*grain coarsening*) y del cerramiento de poros (*pore closing*). Durante el proceso final de sinterización se produce difusión superficial, evaporación-condensación, difusión en el contorno de grano, difusión en el entramado (*lattice diffusion*), flujo viscoso y flujo plástico; aunque únicamente las cuatro últimas producen densificación y contracción. De este modo, pueden ser controladas las características microestructurales de la membrana para conseguir las propiedades deseadas (alta densidad, pequeño tamaño de poro, microestructura homogénea, etc.).

Finalmente, un extremo de la membrana cerámica de fibra hueca se sella con esmalte, mientras que el otro se mantiene abierto y la superficie externa se esmalta dejando libre aproximadamente unos 6 cm (próximos al extremo sellado), donde se depositará el Pd.

En la Figura B.1 se muestra un esquema simplificado de las etapas involucradas en el proceso de preparación de la membrana de fibra hueca.

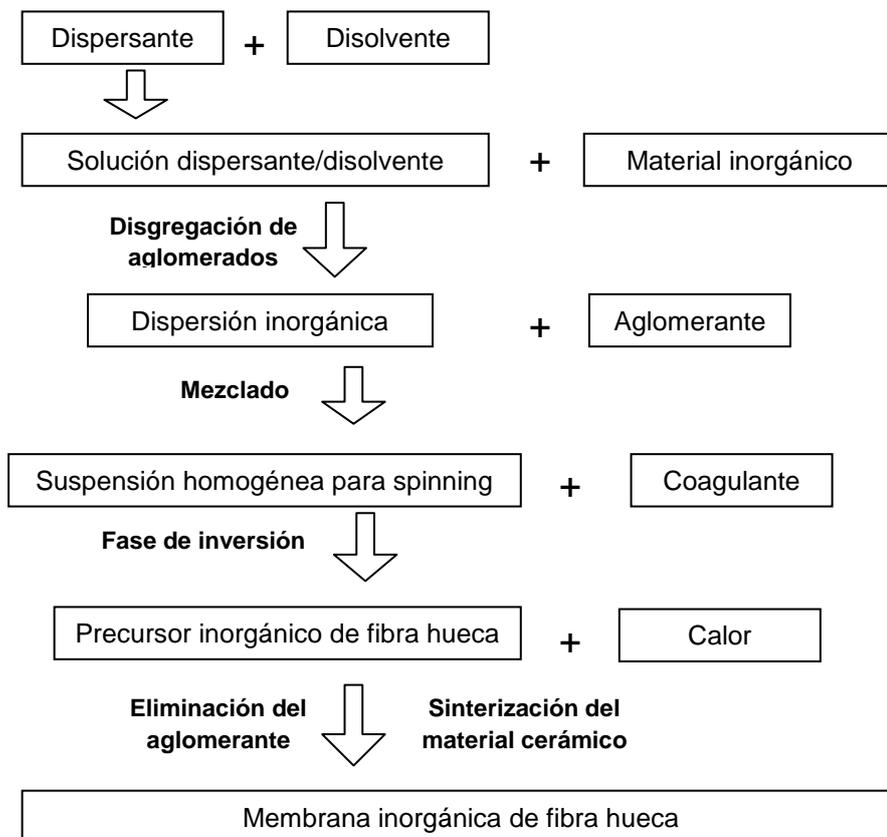


Figura B.1 Esquema de las etapas involucradas en la fabricación de membranas cerámicas de fibra hueca [51].

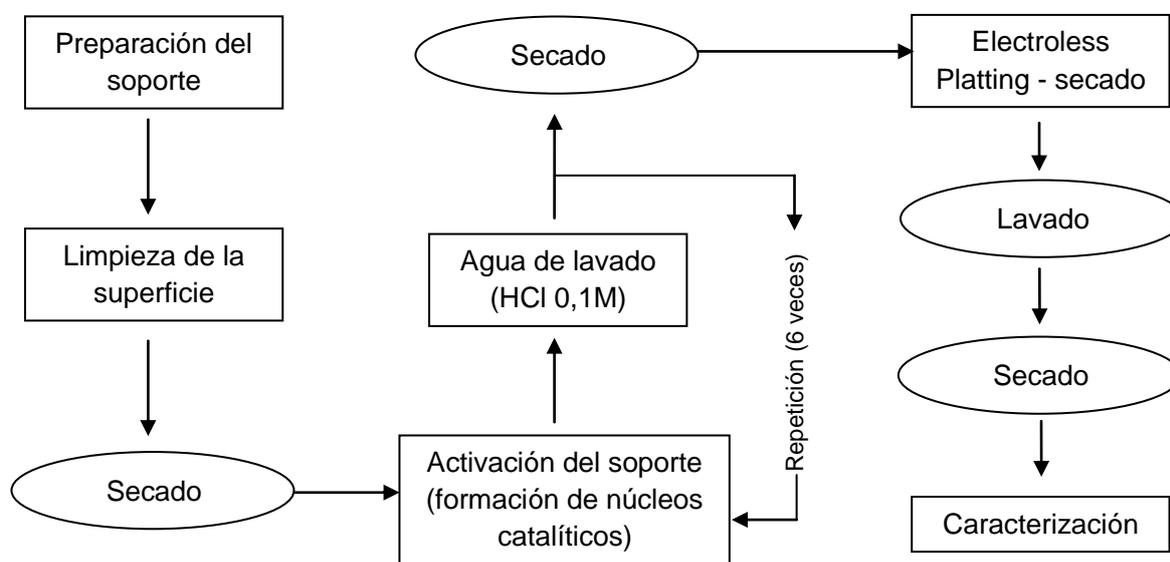
B.2) Deposición de Pd sobre la membrana cerámica de fibra hueca:

La deposición del Pd y el proceso de activación han sido llevados a cabo, igualmente, por el grupo de investigación del Dr. K. Li siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [12,52]. En primer lugar, se limpia y activa el 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, a fin de facilitar la uniformidad de la capa de Pd a depositar. Entre cada inmersión se realiza una limpieza del soporte con una disolución 0,1M de agua desionizada y HCl. El proceso de activación se repite hasta 6 veces, tras el cual la superficie del sustrato adquiere 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 (ELP)* [12] usando un baño de Pd (Características del baño en la Tabla B.3 [4]). La elección del método de deposición de Pd se ha realizado según los requerimientos principales de la membrana: bajo espesor, continuidad de capa e impermeabilidad.

Tabla B.3 Características del baño de Pd utilizado en electrodeposición [4]

| Componentes | Baño de Pd |
|---|------------|
| Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O | 4 g/L |
| Na ₂ EDTA·2H ₂ O | 40,1 g/L |
| NH ₄ OH (28%) | 198 mL/L |
| N ₂ H ₄ (1 M) | 5,6 mL/L |
| pH | 10-11 |
| T ^a | 333 K |

En la figura B.2 se muestra un esquema básico del proceso de deposición del paladio según la técnica ELP descrita anteriormente.

**Figura B.2** Esquema del procedimiento en la técnica “Electroless metal deposition” [47]

La deposición por “electroless plating” se basa en el principio de la reducción autocatalítica controlada de los complejos metálicos metaestables en contacto con la superficie de deposición [47]. El complejo amínico de paladio, Pd(NH₃)₄Cl₂, se utiliza para depositar capas finas en presencia de un agente reductor (hidracina, N₂H₄). Normalmente, para tener una capa uniforme, la superficie debe ser limpiada y activada con núcleos de paladio en una solución de activación.

Entre las ventajas que ofrece esta técnica destaca la uniformidad de los depósitos metálicos en superficies de cualquier geometría. El paladio y algunas de sus aleaciones son de los pocos metales que pueden depositarse por esta vía. Por el contrario, este método no está exento de problemas, destacando en particular [53]:

- El control del espesor no es sencillo.
- Una posible descomposición del baño puede inducir a costosas pérdidas de paladio.
- La pureza del depósito no está garantizada

B.3) Caracterización de las membranas de fibra hueca de Pd:

Una etapa importante antes de emplear las membranas para cualquier proceso de separación o en un sistema de reacción es su caracterización, tanto en términos morfológicos como de permeación.

Para caracterizar las membranas morfológicamente se emplea la técnica de "Scanning Electron Microscopy (SEM)", la cual consiste en fotografiar las diferentes zonas de la membrana empleando aumentos hasta niveles microscópicos. En la Figura B.3 se muestra la caracterización de la fibra hueca mediante la técnica SEM realizada por el grupo de investigación del Dr. K. Li en una de las membranas de fibra hueca que posteriormente emplearon para la deposición del Pd.

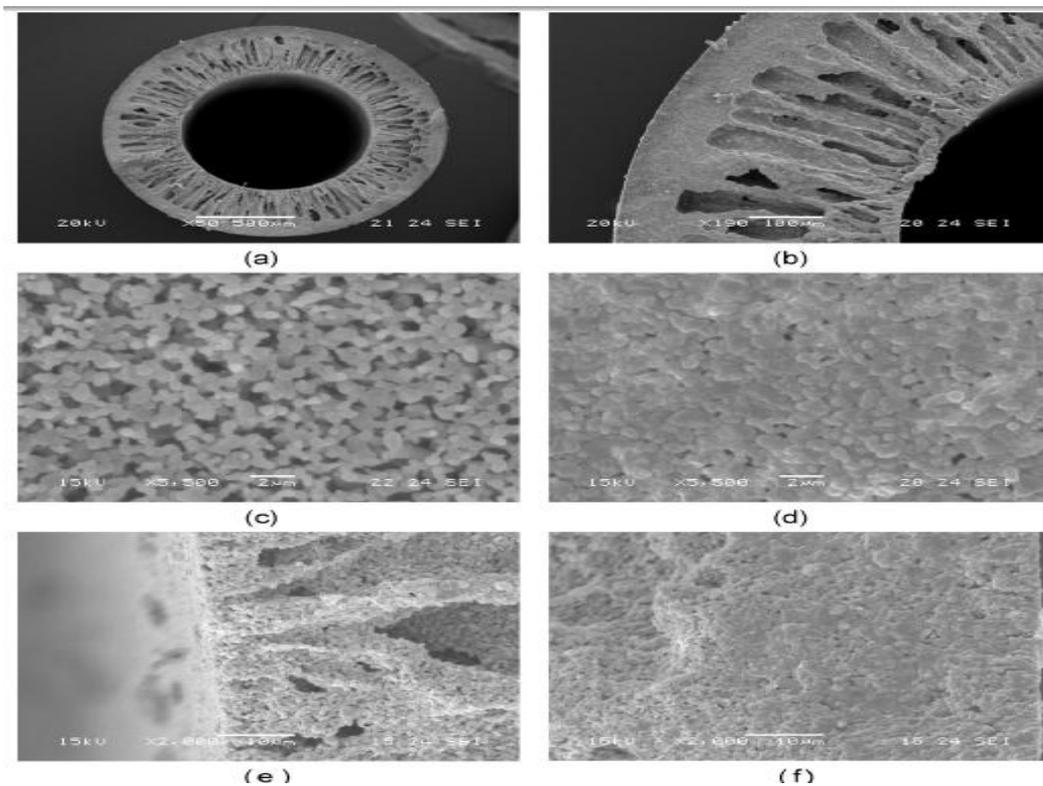


Figura B.3. Imágenes SEM del sustrato de fibra hueca asimétrica de alúmina sinterizada a 1723 K durante 4h: (a) vista de la sección, (b) sección ampliada, (c) superficie interna, (d) superficie externa, (e) borde interno y (f) borde externo [12].

Una vez depositada la capa de Pd sobre la superficie no esmaltada de la fibra hueca se puede apreciar a través de la técnica SEM cómo queda distribuido el metal. En la Figura B.4 se muestran las imágenes tomadas por el grupo de investigación del Dr. K. Li para las membranas de Pd que ellos fabrican [54].

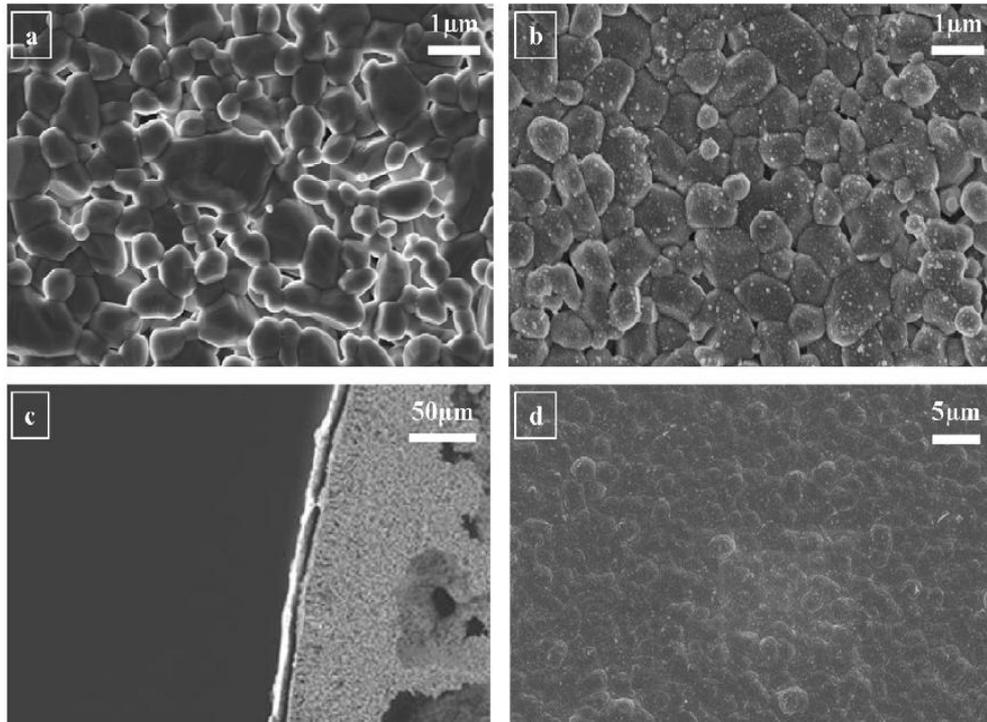


Figura B.4 Imágenes SEM para la superficie de la fibra hueca de Al₂O₃ antes (a) y después (b) del proceso de activación; c) Sección transversal de la fibra hueca de Al₂O₃ después de haber depositado el Pd; d) Superficie de la membrana de Pd [54].

Tras caracterizar la membrana de una forma morfológica hay que caracterizar el flujo de permeación de H₂ que es posible separar a través de la capa de Pd. En la Figura B.5 se muestran los ensayos de flujo de permeación de H₂ a través de las membranas de Pd que realizó el grupo de investigación del Dr. K. Li para sus membranas [54].

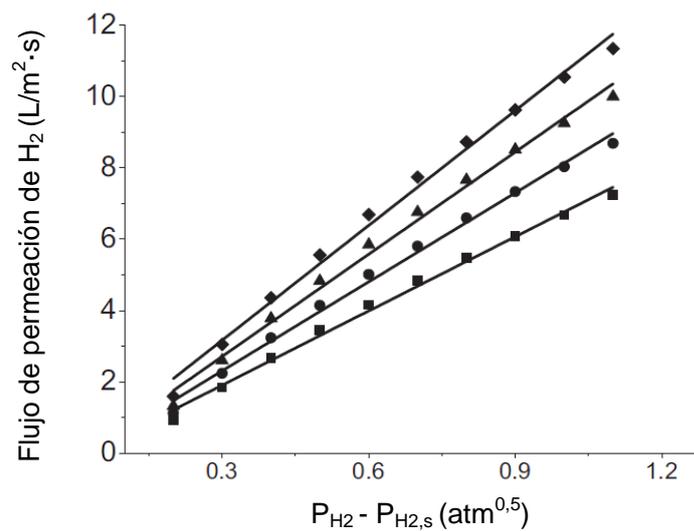


Figura B.5 Flujo de H₂ a través de la capa de Pd en función de la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana a diferentes temperaturas: (■) 300°C; (●) 350 °C; (▲) 400°C; (◆) 450°C.

B.4) Ensayos de permeación de las membranas:

Al intentar realizar los ensayos de permeación con las membranas suministradas por el grupo del Dr. K. Li se observó que todas ellas presentaban un defecto de producción a la hora de realizar el esmaltado de uno de los extremos de la fibra hueca de alúmina. Al conectar las membranas con el reactor para realizar los ensayos de permeación se registraban continuamente fugas no localizadas en el punto de unión (sellado) entre membrana y reactor. No fue hasta que se hizo pasar argón a través de la membrana de adentro hacia afuera cuando se evidenció (Figura B.6) el problema expuesto anteriormente.

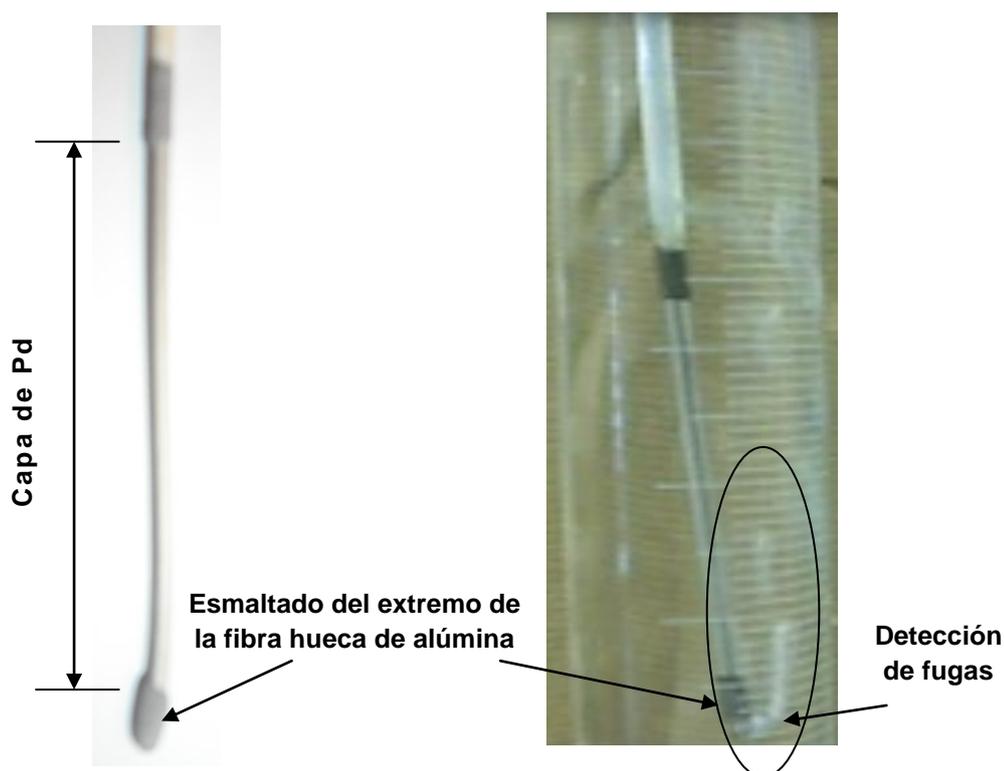


Figura B.6 Demostración del defecto de producción de las membranas.

Para realizar esta comprobación se pasó el extremo abierto de la membrana a través de un tapón de silicona. Luego se conectó la línea de argón a presión (2 bar) con el tapón de silicona, presionando la tubería de nylon contra el tapón, de forma que se obligó al gas a circular a través del interior de la fibra hueca (20 mL/min). En ese momento se introdujo la membrana (zona de la capa de Pd) en un recipiente con agua (matraz aforado) preparado con anterioridad. El hecho de introducir la membrana en un recipiente con agua permitió observar fugas de gases por formación de burbujas. Como la línea de argón se encontraba conectada al transductor de presión a la entrada del reactor fue posible registrar la sobrepresión que se iba generando en el interior de la membrana por gas retenido en su interior. En el momento en el que se alcanzaron bajas sobrepresiones dentro de la membrana (0.1 bar) se observó por formación de burbujas como todo el gas introducido por el interior de la membrana salía por la zona del esmaltado del extremo próximo a la capa de Pd.

Al realizar esta misma prueba a cada una de las membranas suministradas se comprobó como todas ellas poseían el mismo defecto de fabricación. En este caso ya no se trataba de membranas selectivas al H₂, sino que todas ellas se comportaban como membranas macroporosas por las cuales podían pasar todo tipo de gases.

Para solucionar el problema se pensó en el sellado de la zona defectuosa, si bien el principal inconveniente que presenta es que para conseguir un buen sellado y evitar las fugas de gases es necesario encontrar algún tipo de esmalte que no deteriore la capa de Pd. Los esmaltes funden a elevadas temperaturas, muy por encima de las de reacción, por lo que sólo es posible conseguir una buena impermeabilidad de la fibra hueca si la fundición del mismo es adecuada, es decir, llevándolo a elevadas temperaturas.

En primer lugar se intentó subsanar el problema empleando un esmalte fundente de Pb adquirido en A. Anglada (Pol. Industrial de Cuarte, Zaragoza), el cual fundía a partir de 600°C. Se aplicó el producto en una de las membranas y se dejó reposar durante 2h. Posteriormente se introdujo en la mufla y se calentó hasta 600°C durante 1 hora con una rampa de temperatura de 5°C/min. Seguidamente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Una vez recogida la membrana, se observó que el esmalte había generado una capa quebradiza y permeable, tal y como se demostró posteriormente al someter a la membrana a un ensayo dentro del recipiente de agua.

Como no se había arreglado el problema se decidió emplear un esmalte diferente. En este caso se trataba del "*Duncan Pure Brillance*", el mismo que el empleado para esmaltar la membrana de alúmina que actúa como carcasa protectora de las membranas de paladio. Para realizar este sellado se deben aplicar dos capas de esmalte sobre la zona a tratar y dejar que seque durante al menos 2h. Como este esmalte funde entre 800 y 1000°C se introdujo la membrana en la mufla a 850°C durante 30 minutos (rampa de calentamiento de 10°C/min) y seguidamente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Al someter a la membrana al ensayo de permeación en agua a temperatura ambiente no se observaron fugas de argón a través de la zona esmaltada. Además tampoco se observaron fugas a través de la capa de Pd por lo que, presumiblemente, el defecto de fabricación hubiera sido arreglado. Aún con todo, el impacto térmico al que habían sido sometidas era muy importante, más aún cuando el grupo de investigación del Dr. K. Li trabaja con ellas a temperaturas inferiores a 500°C para evitar el deterioro de la capa de Pd.

Una vez tratadas las membranas con el esmalte cerámico, éstas deben ser caracterizadas para conocer el flujo de H₂ capaz de permear a través de la capa de Pd. Para ello se realizó el montaje experimental de la instalación con el cual medir este flujo de permeación (Figura B.7). La instalación consiste en un RLFDZ sin cambio de sección, diseñado para introducir la alimentación de reactivo desde la zona superior. En este caso la apertura superior se aprovecha para acoplar un tapón de silicona atravesado por la membrana de tal forma que quede un sellado estanco. Luego se conecta la bomba de vacío con el extremo abierto de la fibra hueca mediante tuberías de diferentes tamaños de silicona y nylon y conexiones rápidas de diferentes diámetros. La alimentación consiste en una mezcla de argón e hidrógeno que se introduce desde la parte inferior del reactor, mientras que la salida lateral del mismo se conecta mediante tuberías de nylon con el burbujímetro para medir el caudal de salida.

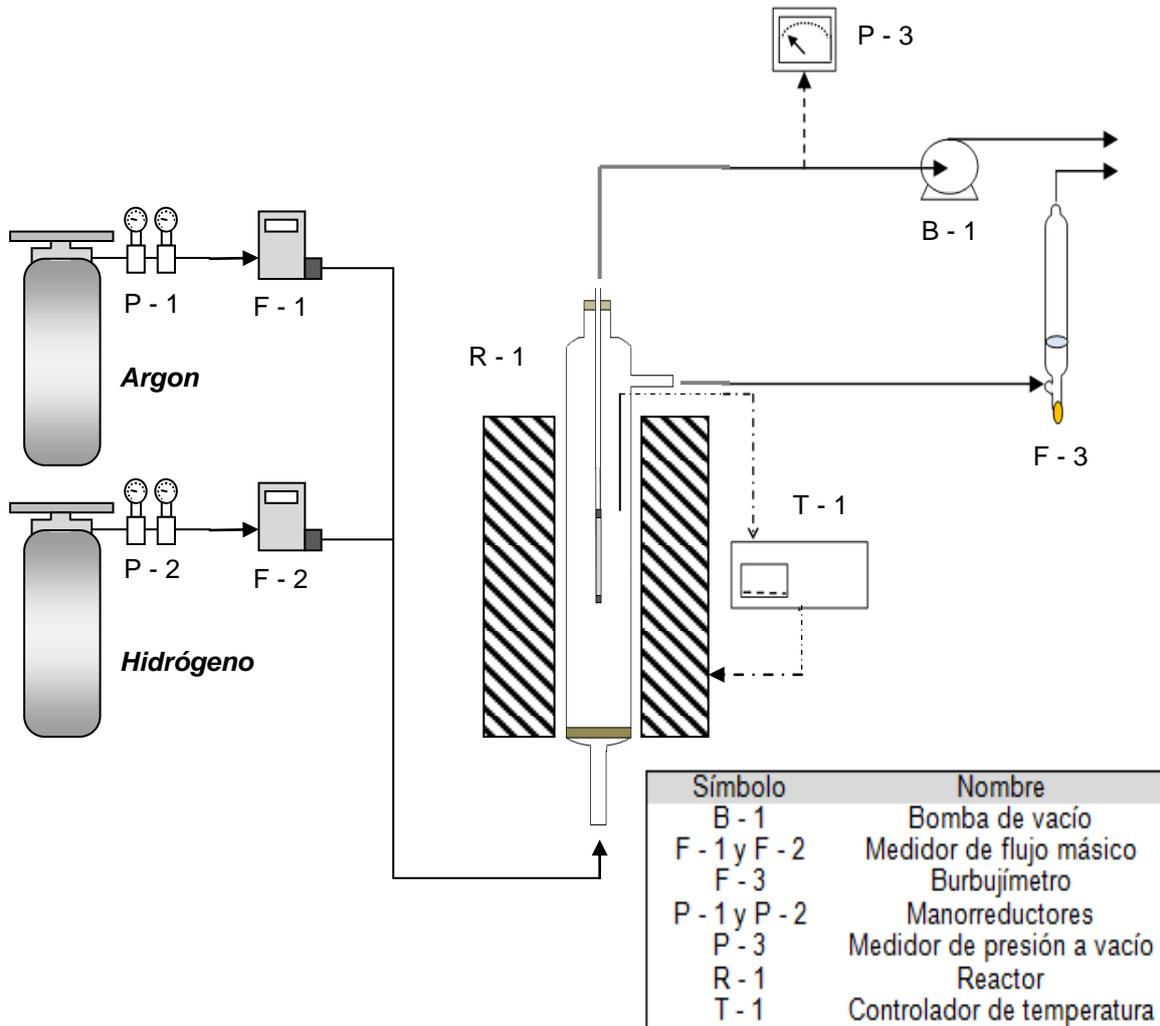


Figura B.7 Esquema experimental de la instalación para medir el flujo de permeación de H₂ a través de las membranas de Pd.

La metodología para medir el flujo de permeación consistió en:

- 1º) Diseñar una tanda experimental de mezclas H₂-Ar con diferente concentración (%v/v), tal y como aparece en la Tabla B.4
- 2º) Para cada experimento medir en el burbujímetro el caudal de salida total de la mezcla de gases.
- 3º) Conectar la bomba de vacío para generar una diferencia de presión a ambos lados de la membrana.
- 4º) Para cada experimento medir en el burbujímetro el caudal de salida total de la mezcla de gases (con la bomba conectada)
- 5º) La diferencia en la medición entre 2º) y 4º) para cada mezcla de gases está asociada al flujo de H₂ que pasa a través de la membrana y que sale por la línea de vacío.

Tabla B.4 Tanda experimental de mezclas H₂-Ar para realizar el ensayo de permeación

| X _{H₂,0} (v/v) | X _{Ar,0} (v/v) | V _{H₂,0} (mL/min) | V _{Ar,0} (mL/min) |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 0,30 | 0,70 | 20 | 47 |
| 0,25 | 0,75 | 20 | 60 |
| 0,20 | 0,80 | 20 | 80 |
| 0,15 | 0,85 | 20 | 113 |
| 0,10 | 0,90 | 20 | 180 |
| 0,05 | 0,95 | 20 | 380 |

Tras realizar los cinco pasos detallados anteriormente a cada una de las mezclas se estandarizan los resultados obtenidos para presentar las curvas de permeación de las membranas de Pd. En la Figura B.8 se muestran los resultados obtenidos para experimentos llevados a cabo a 550 y 575°C (en el *Anexo G: "Cálculos"* se propone un ejemplo de resultado de permeación).

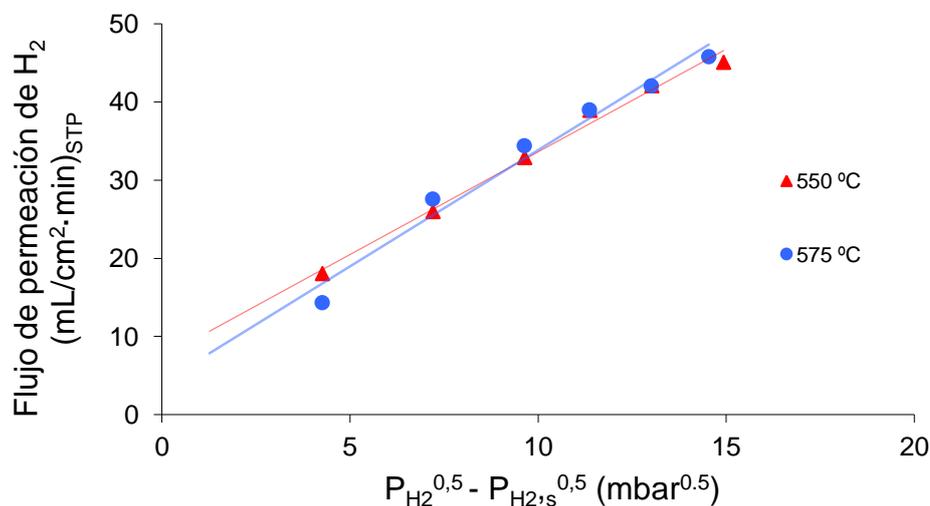


Figura B.8 Flujo de H₂ a través de la capa de Pd en función de la presión entre ambos lados de la membrana para 550 y 575 °C. P_{vacio}=8mbar.

Para representar la permeación de H₂ a través de membranas densas de Pd se debe expresar el flujo de permeación en condiciones estándar por unidad de área de superficie de la capa de Pd respecto a la raíz cuadrada de la diferencia de presiones parciales del H₂ entre la zona externa e interna de la membrana, debiendo obtenerse una regresión lineal del mismo modo que en la experimentación llevada a cabo por el grupo del Dr. K. Li. De esta forma se observa que cuanto menor es la fuerza impulsora ($\Delta P^{0,5}$) menor es la permeación de H₂. Además, para asegurar que la permeación del H₂ respecto a otro gas es infinita se debe realizar otro ensayo en el cual la X_{Ar} sea 1, es decir, sólo se introduce argón en el reactor. En este último ensayo se comprobó como el caudal total de salida medido en el burbujímetro coincidía antes y después de conectar la bomba de vacío.

B.5) La carcasa protectora:

Con el fin de proteger a la capa de Pd de la erosión que pudiera producirse por contacto con el lecho fluidizado, la membrana de fibra hueca de Pd se integró dentro de una membrana porosa que permite el paso de gases y que, al mismo tiempo, la aísla del contacto directo con el sólido. Para este caso, la carcasa protectora consiste en una membrana porosa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 0,6 y 1 cm de diámetro interno y externo respectivamente, y 3 μm de diámetro medio de poro.

Estas membranas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se cortan a un tamaño ligeramente inferior al de la membrana de paladio, de tal forma que sobresalga un pequeño tramo del extremo abierto de la fibra hueca. Con el fin de dirigir el flujo de gas que permea a través de la carcasa protectora hacia la capa de Pd se realiza el esmaltado de la superficie externa de la carcasa a excepción de sus últimos 6cm, ya que así se hace coincidir la superficie porosa de la carcasa con la capa de Pd de la membrana de fibra hueca. Para impermeabilizar la carcasa se emplea el esmalte cerámico "*Duncan Pure Brillancé*". El proceso de esmaltado consistió en la aplicación de dos capas uniformes de esmalte en la zona a impermeabilizar, seguido de un proceso de secado al aire libre durante, al menos, 2 horas. Posteriormente, se introdujo la membrana de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la mufla para llevarla con una rampa de temperatura de 2°C/min hasta 950°C, manteniendo esta temperatura durante 30min. De esta forma se aseguró que la fundición del esmalte era la idónea. Por último se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para aislar completamente a la membrana de fibra hueca de Pd del sólido es necesario tapar el extremo próximo a la zona porosa de la carcasa. Para realizar este sellado se machacó con el mortero un pequeño trozo de la membrana de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta obtener fracciones pequeñas de sólido. Empleando un contra-cono como molde, se introdujeron estos sólidos en su interior de forma que adquirieran forma redondeada y se añadió una cierta cantidad de esmalte cerámico. Al dejar secar el esmalte se retiró el contra-cono quedando una "pastilla" redondeada del tamaño de la sección a taponar. Posteriormente, empleando el esmalte como "pegamento", se unió la pastilla con la sección a taponar y, al dejar secar el esmalte cerámico, ésta quedó adherida a la membrana de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por último hubo que volver a introducir en la mufla la carcasa para fundir, de nuevo, el esmalte y que quedase perfectamente tapada la sección expuesta al lecho.

Una vez preparada la carcasa protectora se puede introducir la membrana de fibra hueca de Pd en su interior. Si se ha realizado de forma correcta, sobresale apenas 1 cm de la fibra hueca respecto de la carcasa. Esto es necesario para poder sellar la carcasa con la membrana por la zona donde se conecta la línea de vacío. Al realizar este sellado, únicamente van a poder salir los gases a través del interior de la membrana de fibra hueca, es decir, lo que haya permeado a través de la capa de Pd. Este sellado entre ambas membranas se realiza empleando "*Araldit*", una resina epoxi de alta temperatura. Se puede emplear este producto porque la zona de conexión con la línea de vacío queda fuera del horno, y por lo tanto no se alcanzan nunca temperaturas elevadas. En la Figura B.9 se muestra un esquema del proceso de sellado carcasa-membrana.

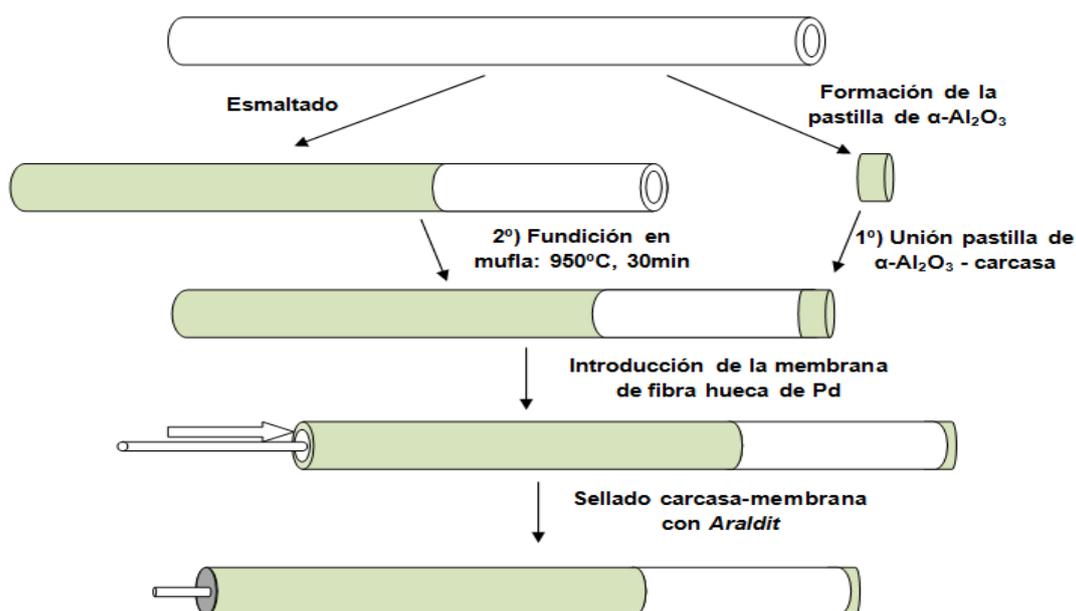


Figura B.9 Esquema del modelado del sistema carcasa-membrana.

El último paso es la integración del sistema carcasa-membrana con el RLFDZ. Para ello se emplean tuberías de silicona de diferentes secciones de tal forma que vayan ajustándose unas con otras quedando un sellado estanco. Además con este sistema queda comprobado tanto en frío como a temperatura de reacción que no se generan fugas ni en la unión carcasa-membrana ni en el acople de ésta con el RLFDZ.

Tras acoplar ambos sistemas se realiza un ensayo de permeación de H₂ en una instalación idéntica a la mostrada en la Figura B.6 y con la misma tanda de experimentos que la mostrada en la Tabla B.4. En ella se comprueba (Figura B.10) como la carcasa ejerce una resistencia al flujo de gases al encontrarse una permeación de H₂ mucho menor que en el sistema experimental donde la membrana de fibra hueca de Pd no estaba protegida por la carcasa.

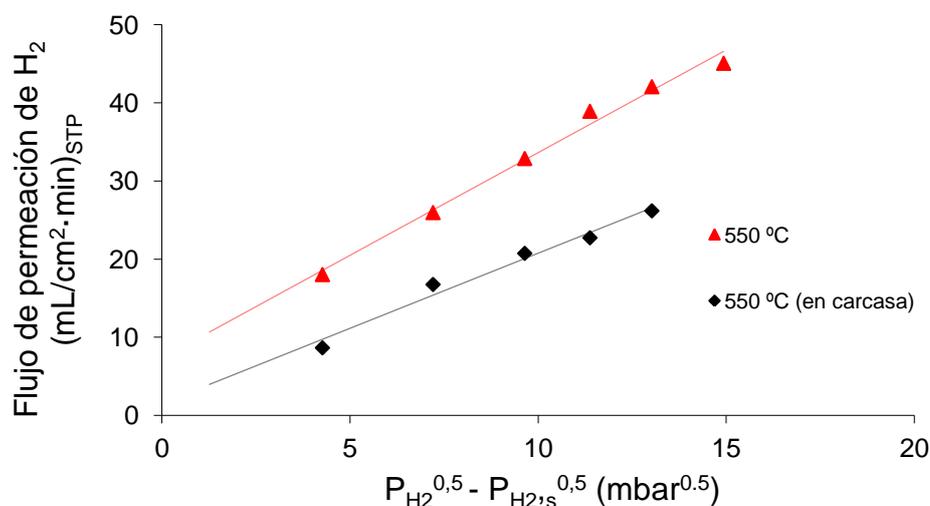


Figura B.10 Comparativa de flujo de H₂ a través de la capa de Pd en función de la presión entre ambos lados de la membrana a 550°C en membrana protegida y no protegida por una carcasa. $P_{\text{vacío}}=8\text{mbar}$.

ANEXO C

EQUIPOS DE LA INSTALACIÓN Y REACTIVOS

En el presente anexo se especifican los diferentes equipos que componen toda la parte experimental del proceso, así como la lista de reactivos necesarios durante todo el proceso, tanto en preparación del catalizador como en reacción.

En la Figura C.1 se detalla el esquema experimental empleado en reacción para la deshidrogenación de propano.

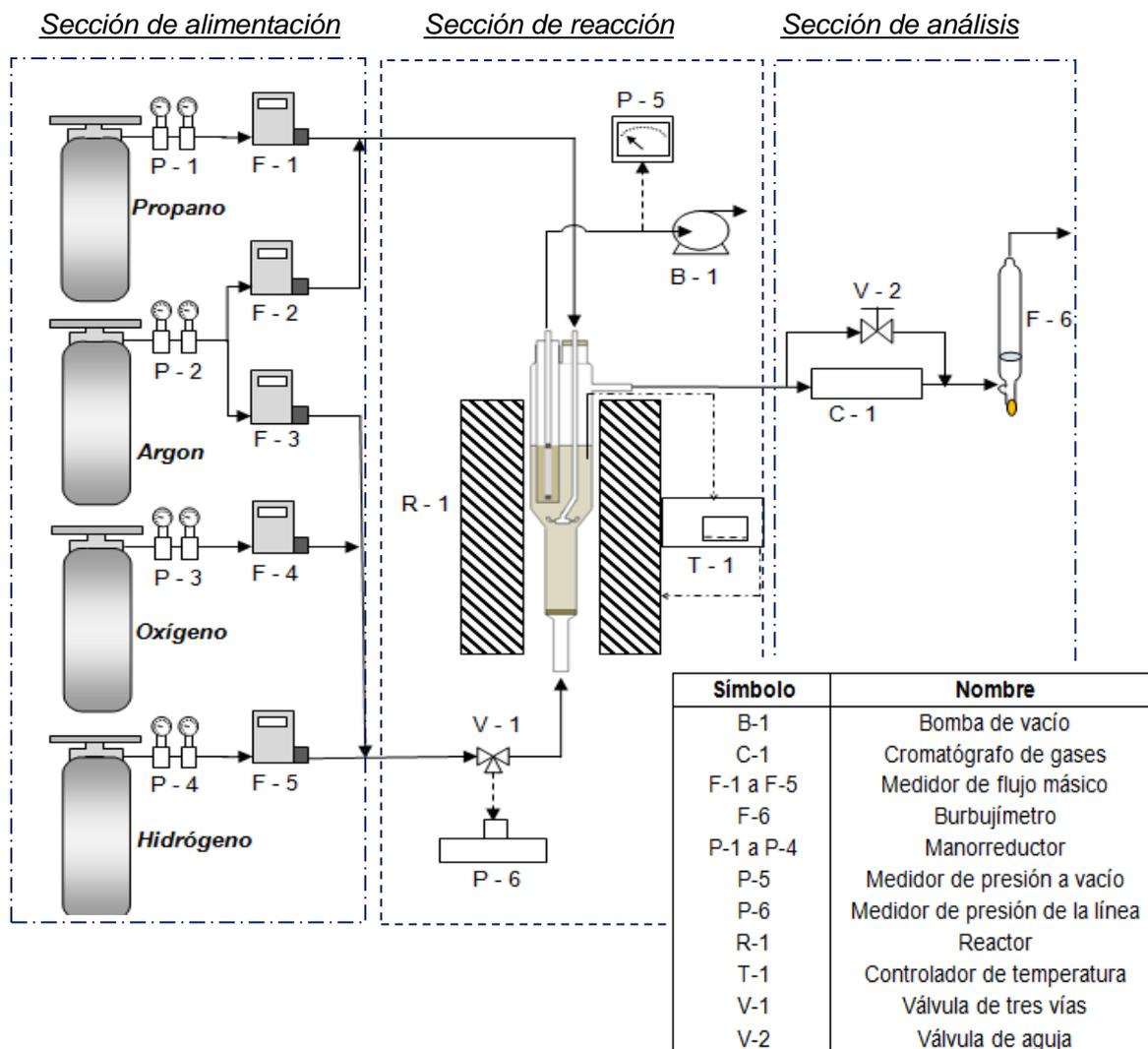


Figura C.1 Esquema básico de la instalación experimental para la deshidrogenación de propano

C.1) Sección de alimentación:

Como se observa en la Figura C.1, en la sección de alimentación son necesarios equipos que regulen el caudal que sale de las bombonas de reactivos (detallados en el apartado C.4). Estos equipos están compuestos por manorreductores (P1 a P4) con los

cuales regular la presión, primero a la salida de la bombona de gas, y posteriormente en la línea de alimentación, y por controladores de flujo máscos (F1 a F5), que permiten introducir un caudal determinado en la línea de alimentación. Los manorreductores son los suministrados junto a las bombonas, mientras que los controladores de flujo son todos ellos independientes y que se detallan en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Características de los controladores de flujo máscico

| Controlador de flujo | Modelo | Fabricante |
|----------------------|---|-------------------------|
| F-1 | 1 SLPM C ₃ H ₈ | Alicat Scientific (MFC) |
| F-2 | 100 SCCM CH ₄ | Alicat Scientific (MFC) |
| F-3 | 100 mln/min C ₃ H ₈ | Brooks Instrument B.V. |
| F-4 | 20 SCCM O ₂ | Alicat Scientific (MFC) |
| F-5 | 400 mln/min He | Brooks Instrument B.V. |

Los medidores F-3 y F-5 son modelos que necesitan de un controlador externo (*Read Out & Control Electronic Mod. 0154, Brooks Instrument*), en los cuales se establece el porcentaje de apertura de la válvula del medidor, y no el caudal deseado, por lo que previamente deben ser calibrados. En la Figura C.2 se muestran estos equipos.



Figura C.2 De izquierda a derecha: Controlador digital de flujo máscico (Alicat Scientific), medidor analógico (Brooks Instrument) y controlador digital de flujo máscico (Brooks Instrument)

C.2) Sección de reacción:

En esta sección se distingue en primer lugar una válvula de tres vías (V-1) con la cual poder registrar la sobrepresión dentro del reactor mediante el transductor de presión por membrana (P-6). Posteriormente se encuentra el propio reactor multifuncional (R-1) alojado dentro de un horno eléctrico de 6cm de diámetro interno y 40cm de altura realizado en acero inoxidable y calentado por resistencias eléctricas internas rodeadas por una camisa cerámica. Dentro del reactor se sitúa un termopar tipo K conectado al controlador PID de temperatura (T-1), mientras que conectada a la membrana de fibra hueca está la bomba de vacío (B-1) para generar la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, midiéndose esta presión de vacío en el vacuómetro (P-5). Las características de cada uno de los equipos e imágenes de los mismos se detallan en la Tabla C.3 y en la Figura C.3 respectivamente.

Tabla C.2 Equipos de la zona de reacción

| Equipo | Modelo | Fabricante |
|--------|--------|------------|
| P-5 | P445 | Digitron |
| P-6 | DVR 2 | Vacuubrand |
| T-1 | 3116 | Eurotherm |
| B-1 | 2P-3 | Telstar |



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

C.3) Sección de análisis:

Esta sección está conformada por el cromatógrafo de gases μ GC-R3000 (SRA Instruments) de con su correspondiente software "Soprane" (C-1). Éste consta de tres canales formado por sendos módulos que incluyen tres columnas (MS5A 10mBF, PPQ 8m Var, Al₂O₃ 10mBF) acoplados a un detector de conductividad térmica (TCD) y una bomba de vacío con para la toma de muestras (Figura C.4). Además del cromatógrafo también hay en esta sección una válvula de aguja (V-2) con la que controlar la sobrepresión de la línea de reacción y desviar parte del flujo hacia la entrada del cromatógrafo y un burbujímetro (F-6) para la medición del caudal total de salida del sistema.



Figura C.4 Cromatógrafo de gases μ GC-R3000 de SRA Instruments

De todos los equipos involucrados en el sistema experimental, tanto los medidores de flujo másico como el cromatógrafo de gases, requieren de una calibración previa para su correcto funcionamiento (en el Anexo H se muestran las calibraciones realizadas).

C.4) Relación de reactivos utilizados:

En las siguientes tablas (C.3-C.5) se presentan detalladamente aquellos reactivos que son utilizados tanto para la síntesis del catalizador como los que intervienen en la reacción, incluyendo la botella de calibración del cromatógrafo.

Tabla C.3 Síntesis de soporte: MgAl₂O₄

| Compuesto | Fabricante | Pureza | Composición (%) | Estado |
|--|---------------|--------|-----------------|---------|
| Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | Sigma-Aldrich | 99 % | - | Sólido |
| Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Sigma-Aldrich | 98 % | - | Sólido |
| NH ₄ OH | Sigma-Aldrich | 5.0 N | - | Líquido |

Tabla C.4 Impregnación del catalizador en los centros activos del soporte (Sn y Pt)

| Compuesto | Fabricante | Pureza (%) | Composición (%) | Estado |
|---|---------------|-----------------|-----------------|---------|
| SnCl ₂ ·2H ₂ O | Sigma-Aldrich | 98 % | - | Sólido |
| H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | Sigma-Aldrich | Sol. Ac. al 8 % | - | Líquido |
| HCl | Quimipur | 37 % | - | Líquido |

Tabla C.5 Gases de reacción y de calibración.

| Compuesto | Fabricante | Pureza (%) | Composición (%) | Estado |
|-----------|--------------|------------|---|--------|
| Argon | Linde S.A. | 99,999 | - | Gas |
| Hidrógeno | Praxair S.A. | 99,999 | - | Gas |
| Oxígeno | Linde S.A. | 99,999 | - | Gas |
| Propano | Linde S.A. | 99,95 | - | Gas |
| Patrón | Linde S.A. | 99,999 | H ₂ (9,34) CO (2,02) CO ₂ (2,05) C ₃ H ₈ (30,11) C ₃ H ₆ (10,02) C ₂ H ₄ (1,967) CH ₄ (1,96) Ar (Resto) | Gas |

ANEXO D

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

En el apartado actual se detalla el proceso de síntesis del catalizador empleado en la reacción de deshidrogenación del propano, llevando a cabo una revisión de todos los cálculos realizados. La metodología de síntesis utilizada es la propuesta por [6,19].

D.1) Síntesis del soporte (MgAl₂O₄, espinela):

Al no disponer de soporte (MgAl₂O₄) comercial, ha sido necesario realizar la síntesis del mismo partiendo de nitratos hidratados de aluminio y magnesio, ambos comerciales. Sus propiedades se describen en la Tabla D.1.

Tabla D.1 Nitratos hidratados de aluminio y magnesio necesarios para la síntesis del MgAl₂O₄

| Reactivo | Molaridad | Pureza | Masa molecular |
|--|-----------|--------|----------------|
| Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 0,5 M | 99 % | 375,0 g/mol |
| Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 0,5 M | 99 % | 256,3 g/mol |

Según la bibliografía consultada [6,19], la agitación vigorosa de una mezcla diluida de ambos nitratos en medio básico da lugar a un precipitado blanco (MgAl₂O₄), de acuerdo con la Ecuación D.1.



De la ecuación anterior se observa que para formar el compuesto deseado hay que introducir una relación molar 2/1 de los reactivos. Para ello se van a preparar dos disoluciones de los compuestos con la misma molaridad (0,5 mol/L), pero en volúmenes diferentes y acordes a la relación molar.

Se dispone de un vaso de precipitados de dos litros de capacidad, y por ello se preparan dos disoluciones de Al y Mg de volumen un litro y medio litro respectivamente, cumpliéndose así la relación molar requerida (Al/Mg = 0,5/0,25[mol/mol]). Así, las masas de reactivos que deben pesarse se expresan en las Ecuaciones D.2 y D.3.

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1,00[\text{L}] \cdot 0,5[\text{mol/L}] \cdot 375,0[\text{g/mol}] / 0,99[\text{v/v}] = 189,40 \text{ g} \quad \text{Ec. D.2}$$

$$m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,50[\text{L}] \cdot 0,5[\text{mol/L}] \cdot 256,3[\text{g/mol}] / 0,98[\text{v/v}] = 64,72 \text{ g} \quad \text{Ec. D.3}$$

Siguiendo el método descrito en [19], la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 50°C y con agitación, siendo necesario añadir en campana un volumen controlado de NH₄OH (5,0N) hasta alcanzar un pH básico en torno a 8, momento en el cual tiene lugar la precipitación del gel blanco de producto. El precipitado aumenta considerablemente la viscosidad de la disolución y, por ello, es necesario aumentar la velocidad de agitación empleando para ello una paleta giratoria capaz de mantener la homogeneidad en todo el reactor. La reacción debe prolongarse durante al menos una hora desde el momento en el que se alcanzan las condiciones óptimas de pH y temperatura en el reactor con el fin de

alcanzar el máximo rendimiento posible, momento en el cual cesa la agitación y se retira de la placa de calefacción para dejar precipitar completamente el producto durante toda una noche (mínimo 8 horas).

Una vez alcanzada la completa precipitación del gel, se realiza la filtración del mismo en un sistema fiola / *Büchner* a vacío empleando papel de filtración rápida o cualitativa. Una vez filtrado deben realizarse continuos lavados del gel (empleando el mismo sistema de filtración) con agua destilada hasta neutralizarle su pH básico. Tras secarse por la acción del vacío, se recoge dicho gel y se distribuye sobre placas *petri* para ofrecer la mayor área superficial posible de secado y se introduce en la estufa a 120°C durante al menos 8 horas para retirar el agua del sólido. A continuación, el sólido es molido en un mortero convencional para obtener cristales de menor tamaño y se calcinan en una mufla empleando un doble escalón: en el primero, empleando una rampa de temperatura de 5°C/min, se mantiene el sólido durante dos horas a 350°C (para eliminar el agua de formación), mientras que en el segundo, empleando también una rampa de calentamiento de 5°C/min, se mantiene a 800°C el sólido durante ocho horas.

Por último, los cristales calcinados son molidos en un mortero convencional y posteriormente se tamizan manualmente haciendo pasar el sólido a través de una pila de tamices de diferente luz de malla para extraer fracciones del mismo con tamaños comprendidos entre 200 y 75 micrómetros para realizarles una posterior impregnación de los componentes activos del catalizador.

Con esta última operación concluye el procedimiento para la síntesis del soporte del catalizador (MgAl₂O₄). En total se han realizado 7 batch para la preparación del soporte según se ha expuesto anteriormente. En la Tabla D.2 se muestran los rendimientos obtenidos para cada batch en la preparación del soporte referidos a los gramos calcinados en cada preparación respecto al teórico que debería haberse obtenido.

Tabla D.2 Rendimientos en la preparación de la espinela para cada batch referido a la cantidad calcinada respecto a la teórica que debería obtenerse. $W_{\text{teórica, batch}} = 35,5\text{g}$

| Batch | Peso de MgAl ₂ O ₄ calcinado (g) | Rendimiento (%) |
|-------|--|-----------------|
| 1 | 29,0 | 81,6 |
| 2 | 32,7 | 92,1 |
| 3 | 26,8 | 75,6 |
| 4 | 27,7 | 77,9 |
| 5 | 29,9 | 84,2 |
| 6 | 29,2 | 82,2 |
| 7 | 27,6 | 77,6 |
| Total | 202,8 | |

Sin embargo no es posible disponer de toda esta masa de soporte que se ha sintetizado para la posterior impregnación del catalizador puesto que tras moler el sólido y posteriormente tamizarlo hay una parte del mismo que se pierde en forma de finos (< 75 µm). A esta pérdida habría que añadirle otras como consecuencia del transporte del sólido o intercambio de recipiente, así como otras circunstancias de carácter operativo. Así, la cantidad de MgAl₂O₄ obtenida para la posterior impregnación sobre su superficie de los metales catalíticos fue 107,4 gramos.

Es decir, únicamente se recupera el 52,9% del sólido inicial, donde el resto pasa a finos, se bien es cierto que una cantidad de 17,2 g de sólido de mayor tamaño (>200 μm) se decidió reservar por si sucediesen problemas operativos posteriores y fuera necesario emplear más catalizador.

D.2) Impregnación del catalizador con elementos activos (Pt y Sn):

Tras realizar la síntesis del soporte se procedió a la impregnación secuencial del catalizador en sendas disoluciones de estaño (0,3 % en peso) y platino (0,3 % peso) tal y como se describe bibliográficamente [6,7] (los reactivos necesarios para tal caso aparecen en el Anexo C). Para ello, se empleó el método de impregnación conocido como “impregnación a humedad incipiente”, el cual consiste en impregnar únicamente el volumen de poros de un soporte sólido catalítico empleando una disolución de un metal que actúa como catalizador.

Este método se puede desarrollar experimentalmente de una forma aproximada: se toma un gramo de la espinela y se reparte uniformemente sobre una placa *petri*, seguidamente se le añade gota a gota agua destilada hasta su saturación, momento en el que se observa la primera gota que rebosa sobre la superficie del sólido. De esta forma aproximada se puede conocer qué volumen de disolución es necesario para saturar, y por lo tanto impregnar con el mayor rendimiento posible, el volumen de poros del sólido. Esta operación se extrapola a la masa total de sólido a impregnar y así es posible conocer qué cantidad de disoluciones de estaño y platino va a ser necesario añadir para obtener el catalizador sólido.

Desarrollando el procedimiento anterior se determinó como volumen incipiente 1,2 mL de agua destilada en un gramo de sólido del soporte. Así, como la masa total del sólido a ser impregnada era de 107,4 gramos fue posible determinar el volumen total de disolución necesaria a añadir para impregnar los metales según la Ecuación D.4.

$$V_{\text{humedad incipiente}} [\text{mL}] = 1,2 \text{ mL/g} \cdot 107,4 \text{ g} = 128,9 \text{ mL.} \quad \text{Ec D.4}$$

El siguiente paso consistió en calcular la masa de metal de catalizador que hay que añadir a la disolución de impregnación del sólido conocido el porcentaje en peso requerido para cada metal (Pt, Sn) en el catalizador (0,3%) [6,7]. Así, para el cálculo de la masa de estaño necesaria se emplearía la expresión de la Ecuación D.5:

$$0,003 = m_{\text{Sn}} / (m_{\text{Sn}} + m_{\text{Pt}} + m_{\text{soporte}}) \quad \text{Ec D.5}$$

Ahora bien, como la masa impregnada de estaño y de platino es la misma (0,3% w/w), la expresión quedaría de la siguiente manera (Ec D.6):

$$0,003 = m_{\text{Sn}} / (2 \cdot m_{\text{Sn}} + m_{\text{soporte}}) \quad \text{Ec D.6}$$

Como la masa del soporte es conocida e igual a 107,4 es posible determinar que la masa de estaño a añadir es 0,32 gramos, idéntica a la de platino.

Se dispone de dos reactivos diferentes basados en estaño y platino (Ver Anexo C) para realizar su impregnación en el sólido, por lo que el siguiente paso consiste en calcular las cantidades a emplear de ambos para obtener una disolución con un volumen igual al incipiente calculado anteriormente.

Estos cálculos pueden realizarse de la misma forma para ambos metales, y posteriormente tener en cuenta la dilución o pureza de cada reactivo. Con los datos de la Tabla D.3 y las Ecuaciones D.6-9 se logra realizar estos cálculos.

Tabla D.3 Pesos moleculares de los reactivos de estaño y platino

| Pesos moleculares de los reactivos [g/mol] | | Pesos moleculares de los metales [g/mol] | |
|---|--------|--|--------|
| SnCl ₂ ·2H ₂ O | 225,71 | Sn | 118,71 |
| H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 518,08 | Pt | 195,08 |

Si se desean preparar 0,32 gramos de Sn y de Pt:

$$m \text{ SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ requerida} = (225,71 \times 0,32) / 118,71 = 0,62\text{g.} \quad \text{Ec D.6}$$

$$m \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ requerida} = (518,08 \times 0,32) / 195,08 = 0,86\text{g.} \quad \text{Ec D.7}$$

Pero como en este caso ninguno de los dos reactivos posee una pureza del 100% (Anexo C) hay que aplicar la corrección por dilución necesaria para conocer la cantidad de reactivo comercial que habría que añadir en cada caso. Así:

$$m \text{ SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ comercial requerida} = 0,62/0,98 = 0,63\text{g} \quad \text{Ec D.8}$$

$$m \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ comercial requerida} = 0,86/0,98 = 0,87\text{g} \quad \text{Ec D.9}$$

Ambos reactivos deben llevarse al volumen incipiente para impregnar el soporte catalítico. En el caso del reactivo de estaño, al tratarse de un sólido, debe disolverse en una disolución de HCl [1M], mientras que el reactivo basado en platino, al encontrarse en forma de disolución, debe ser diluido en agua destilada hasta alcanzar dicho volumen.

Como no se dispone de una disolución de HCl [1M] sino de una de HCl al 37%, es necesario preparar una nueva disolución de concentración deseada. Para ello, se preparan 180mL partiendo de la originaria tras realizar el cálculo mostrado en la Ecuación D.10.

$$V [\text{ml}, 37\%] = ([M] \cdot V [\text{mL}, 1M] \cdot M [\text{g/mol}]) / (\text{Pureza} \cdot \text{densidad} [\text{g/ml}]) \quad \text{Ec D.10}$$

$V [\text{ml}, 37\%] = (1 [\text{mol/L}] \cdot 0,180 [\text{L}] \cdot 36,5 [\text{g/mol}]) / (0,37 \cdot 1,193 [\text{g/ml}]) = 14,88\text{ml}$ al 37% hay que tomar para preparar 180 ml de concentración 1M.

La impregnación debe realizarse de forma secuencial [6, 7, 19], es decir, primero el estaño y posteriormente el platino. Así, el proceso comienza pesando la cantidad del reactivo basado en estaño determinado anteriormente y disolviéndolo en la disolución de HCl 1M preparada hasta el volumen incipiente. Posteriormente se añade dicha disolución al sólido poroso y se mantiene una agitación constante durante seis horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrida esta primera etapa se retira el sólido y se deposita sobre

diversas placas de Petri exponiendo en cada una de ellas la mayor área superficial posible para ser secado en estufa con rampa de temperatura (de 3°C/min) a 120 °C durante toda una noche.

Al día siguiente se recoge el sólido impregnado en estaño y se prepara la disolución a impregnar de platino, pesando la cantidad de reactivo necesaria y diluyéndola en agua destilada hasta el volumen requerido. Posteriormente se repite la misma operación de impregnación que la detallada anteriormente para el estaño.

Una vez impregnados ambos metales se obtiene el Pt-Sn/MgAl₂O₄ que se calcina en mufla con rampa de 3°C/min a 650 °C durante 3 horas. Finalmente se vuelve a tamizar el catalizador recogiendo la fracción de sólido comprendida entre los tamices con luz de malla entre 75 y 150 µm. De esta forma se obtiene la masa de catalizador final con la que trabajar en el proceso: 82,54 gramos.

En la Figura D.1 se muestra un diagrama con el proceso de síntesis de la espinela y de la impregnación de los metales catalíticos.

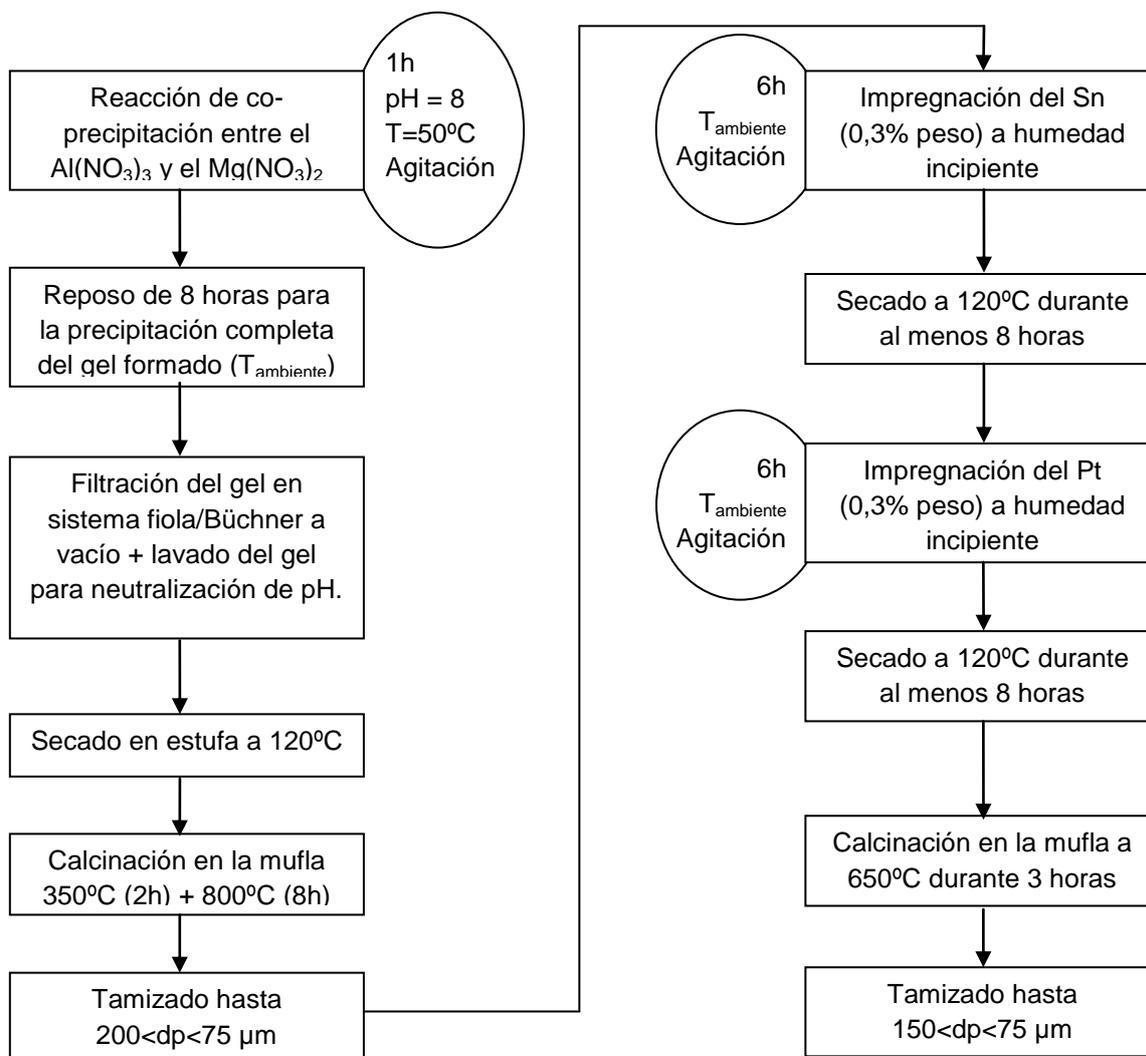


Figura D.1 Esquema del proceso de síntesis de la espinela (MgAl_2O_4) e impregnación del catalizador

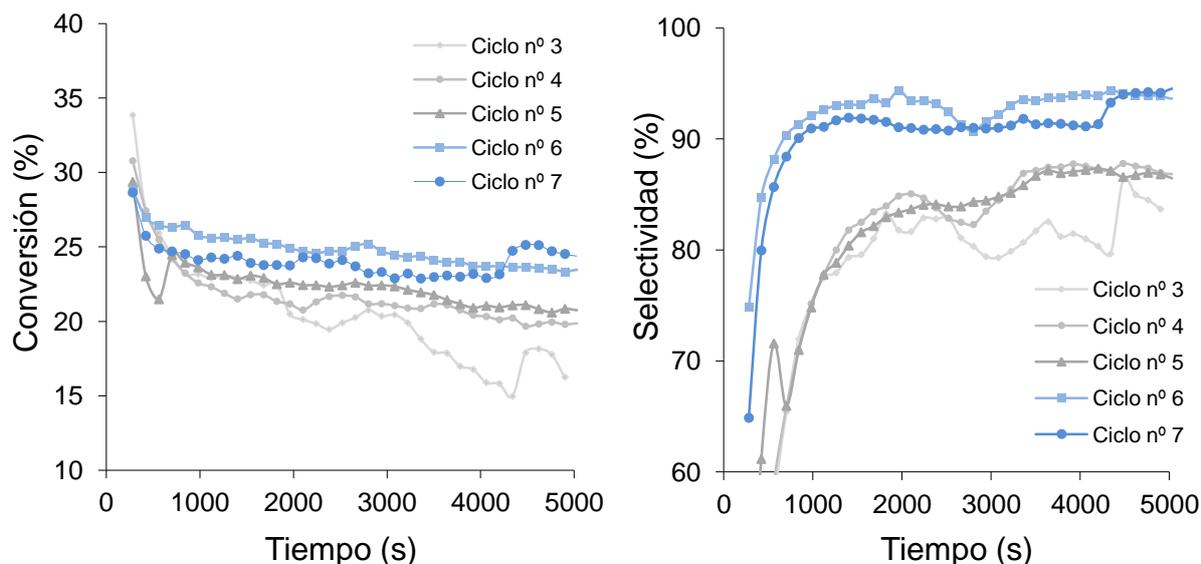
D.3) Estabilización del catalizador (Pt-Sn/MgAl₂O₄):

El proceso de estabilización del catalizador consiste en aplicar sucesivos ciclos de reducción, reacción y regeneración de tal forma que se obtenga un catalizador gastado que asegure un comportamiento reproducible con el paso del tiempo, es decir, que posea unas propiedades catalíticas estables. Durante la etapa de reacción se producen reacciones secundarias como la de craqueo térmico [1] y la de formación de coque [2,3] que provocan la desactivación del catalizador al inhibir la actividad de los metales catalíticos con una consecuente pérdida de actividad. Para eliminar este coque es necesaria una etapa de oxidación en la cual se produce la combustión completa del mismo por reacción con el oxígeno, desprendiéndose toda la materia carbonosa del catalizador en forma de CO₂. Además de quemar todo el coque, en esta etapa también se produce la oxidación de los metales catalíticos (Pt, Sn). El problema se encuentra en que la especie activa del catalizador es la forma reducida del platino y el estaño (estado de oxidación cero), por lo que al encontrarse oxidados no muestran actividad catalítica. Por eso es necesaria una etapa de reducción con hidrógeno previa a la etapa de reacción. En ésta se reactivan los centros catalíticos de Pt y Sn al formarse la especie activa del catalizador. Para ello se emplea un reactor convencional de sección constante y entrada única por la parte inferior. Las diferentes etapas del ciclo, así como sus especificaciones quedan recogidas en la Tabla D.4 que se muestra a continuación:

Tabla D.4 Condiciones de operación durante el proceso de estabilización del catalizador [7]

| ETAPA | Dilución en Ar | Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | Caudal (mL _{STP} /min) | Velocidad reducida (cm ³ /cm ² ·s) |
|---|----------------|------------------|----------------|---------------------------------|--|
| Reducción (H ₂) | 1/3 | 550 | 2 | 185 | 3 |
| Reacción (C ₃ H ₈) | 1/1 | 550 | 1,25 | 185 | 3 |
| Regeneración (O ₂) | 1/20 | 550 | 1,5 | 185 | 3 |

Se han realizado un total de siete ciclos de estabilización de un único batch de catalizador de 56,68 gramos de peso. Para conocer la evolución en la estabilización del catalizador se han registrado tanto la conversión del propano como la selectividad al propileno durante la etapa de reacción de los diferentes ciclos. Es posible argumentar que el catalizador muestra un comportamiento estable cuando la evolución de la conversión y de la selectividad coincide en dos ciclos consecutivos de reacción. Los diferentes resultados son los que se reflejan en las Figuras D.2 y D.3.



Figuras D.2 y D.3 Conversión de C₃H₈ y selectividad a C₃H₆ en 7 ciclos consecutivos de estabilización. Pt-Sn/MgAl₂O₄; d_p=75-150µm; W_{cat}=56,7g; u_r=3; T=550°C

De las gráficas destaca la ausencia del primer y segundo ciclo de estabilización por problemas operativos relativos al cromatógrafo que imposibilitaron el registro de los datos requeridos.

Además, se pudo establecer una conclusión relativa al proceso de deshidrogenación como era la gran influencia que poseía la presión dentro del sistema de reacción y que podía ser regulada a través de la válvula de alivio de presión. Se observaba que cuanto menor era la presión se alcanzaban mayores valores de conversión y selectividad, tal y como ocurrían en los ciclos seis y siete, mientras que cuanto mayor era peores resultados se obtenían. Acorde con esto último se realizó un ensayo paralelo en el séptimo ciclo al liberar presión del sistema una vez comprobada la evolución que estaba tomando, comprobándose como dicha liberación provoca una mejora sustancial en el rendimiento del proceso. Así pues, se puso de manifiesto como la presión del sistema iba a ser una de las variables a controlar a lo largo de la reacción y que además iba a jugar un papel importante en la misma, no sólo para alcanzar el mayor rendimiento posible, sino que también debe asegurarse la entrada de muestra de gas a la salida del reactor en el cromatógrafo a través de un aumento de presión. Es por ello que había que establecer un óptimo para una reacción en continuo.

D.4) Propiedades catalíticas:

Casi la totalidad de los procesos de deshidrogenación de alcanos emplean catalizadores basados en platino o en cromo [14]. Para este proyecto el catalizador empleado es el Pt-Sn/MgAl₂O₄, es decir, un soporte poroso sobre el cual se han impregnado platino y estaño como componentes activos. Esta combinación resulta idónea para llevar a cabo la deshidrogenación del propano en la obtención del propileno, pues ambos aportan una serie de propiedades que benefician el desarrollo de la reacción.

El soporte es un material cerámico poroso de elevada superficie específica y una muy buena interacción con la fase metálica, lo que le permite obtener un alto grado de dispersión de los componentes activos, básico para tener un catalizador activo y selectivo en la reacción de deshidrogenación. Destacan, además, su elevada resistencia química y mecánica, su elevado punto de fusión y su baja acidez. Es la incorporación del magnesio (metal alcalinotérreo) el que le confiere un carácter neutro, limitando la aparición de reacciones secundarias como la de craqueo térmico o la de formación de coque en comparación con otros soportes más ácidos como la alúmina. Es por todo ello que la espinela de MgAl₂O₄ resulta ser idónea para llevar a cabo reacciones de este tipo.

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

ANEXO E

CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Tras la síntesis del soporte del catalizador hay que conocer su estructura atómica para comprobar, por comparación frente a un patrón, si el producto obtenido es de calidad. Asimismo también interesa conocer su superficie específica para idear si la impregnación de los metales catalíticos sobre su superficie va a ser buena. Para ello se recogen varias muestras, tanto del soporte de MgAl₂O₄ como del catalizador Sn/MgAl₂O₄ y Pt-Sn/MgAl₂O₄, y se han analizado mediante dos técnicas de caracterización: Análisis por difracción de rayos X (XRD) y Análisis BET. A continuación se detalla brevemente en qué consisten ambos métodos y qué resultados se han obtenido con cada uno de ellos.

E.1) Análisis por XRD:

Esta técnica permite obtener información acerca de las propiedades estructurales, tamaño y orientación de las fases cristalinas de una muestra. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 5 a 50 nm sobre la muestra, siendo difractado por las fases cristalinas presentes en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y del ángulo de difracción. La identificación de dichas fases se realiza mediante comparación con diversos patrones. Los espectros de difracción de rayos X han sido realizados con un difractómetro modelo Rygaku/Max System (Universidad de Zaragoza). El equipo está provisto de un ánodo rotatorio con un monocromador de grafito para poder seleccionar la radiación CuK α del ánodo de cobre ($\lambda=1,5414$ Å) y trabaja con un ángulo de barrido de 10° a 90° a una velocidad de 0,03 °/s.

Los resultados que ofrece la espinela de MgAl₂O₄ al ser sometida al ensayo de caracterización XRD se muestra en la Figura E.1. En ella se representa el barrido de intensidad del producto obtenido así como los picos de intensidad que debe ofrecer en el caso de tratarse de una sustancia de elevada pureza (patrón). Por comparativa de ambas intensidades queda demostrado que la calidad de la espinela es alta.

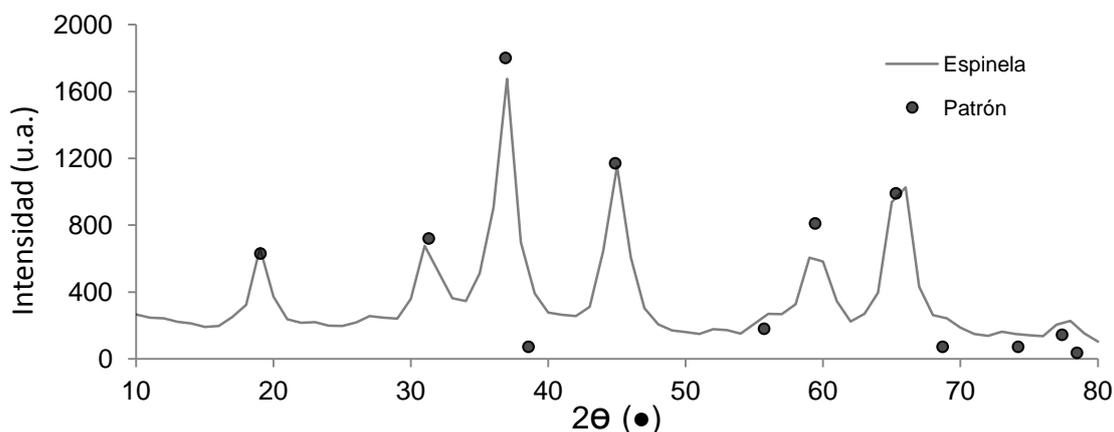


Figura E.1 Espectro de difracción de rayos X para una muestra de MgAl₂O₄

E.2) Análisis de la superficie específica (BET) :

La técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) consiste en un análisis a través del cual es posible determinar la superficie específica de un sólido (S_g) (Figura E.2) y la distribución volumétrica de poros (Figura E.3). Ambos son parámetros relevantes en el estudio de los

materiales porosos, pues aportan información sobre su estructura interna. Las medidas de adsorción de gases consisten en conocer los moles de gas adsorbidos en una cantidad determinada de sólido. Para ello, se hace pasar una corriente de gas, en este caso N₂, a través de una muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (-196,15°C, 1 atm). El sistema obtiene una isoterma de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N₂ frente a las distintas presiones relativas de N₂, P/P₀.

El equipo utilizado para la determinación de la superficie específica BET del catalizador ha sido un Micrometrics ASAP 2020 (Universidad de Zaragoza), que posee dos puertos de desgasificación y un puerto de análisis de muestra. Tiene dos bombas de membrana, una turbomolecular y otra de helio para calcular el espacio libre en la zona de análisis. Consta de un sistema interno de válvulas para regular los procesos de desgasificación y análisis, y está conectado a un ordenador para controlar este sistema de válvulas y registrar los datos. La fase de desgasificación previa a la medida consta de dos etapas: primero se realiza la evacuación de la muestra calentando a 10°C/min con mantas calefactoras hasta 90°C a vacío y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. Tras ello, manteniendo el vacío, se aumenta la temperatura a 10°C/min hasta 200°C y se mantiene a esa temperatura durante 10h.

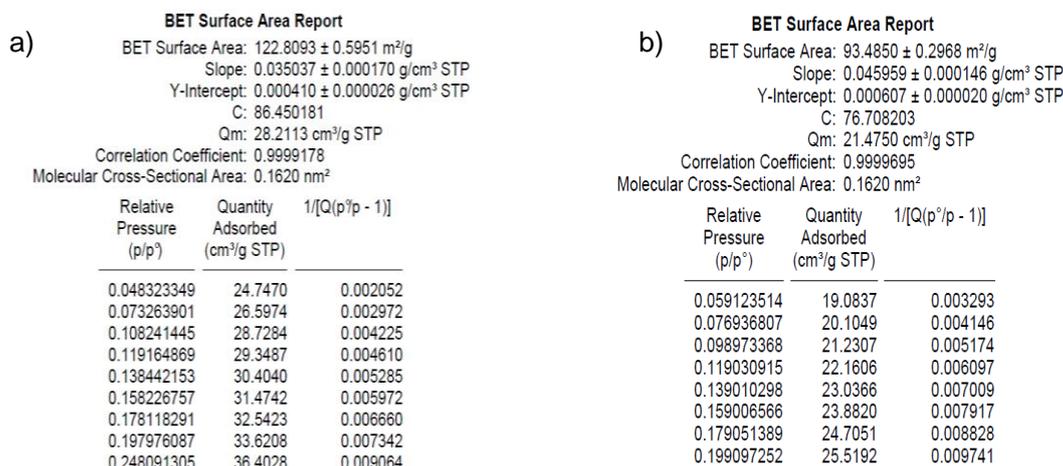


Figura E.2 Sumario de la determinación de la superficie específica (s_g) en el análisis BET para a) MgAl₂O₄ =122,81 ± 0,59 m²/g; b) Pt-Sn/MgAl₂O₄ =93,48 ± 0,29 m²/g

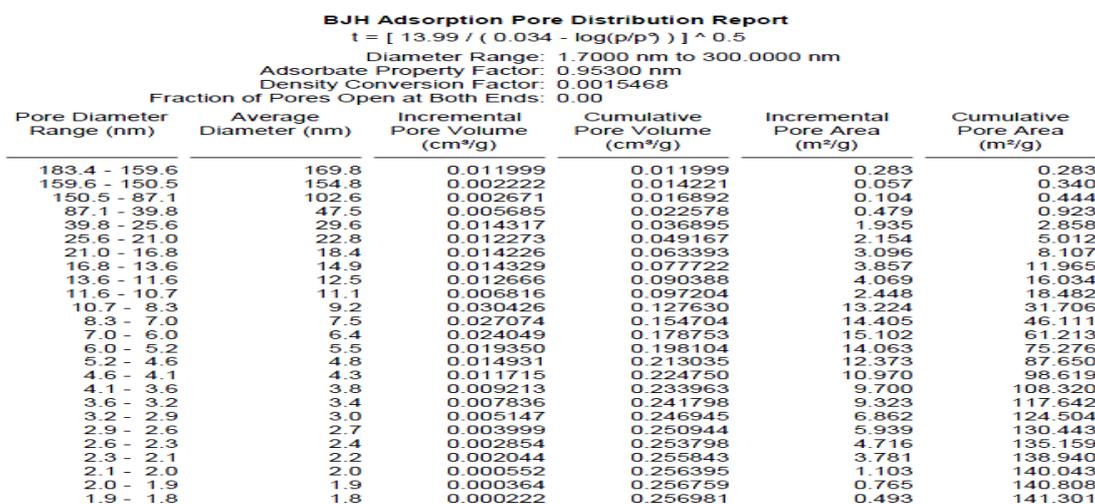


Figura E.3 Distribución de la adsorción en los poros de la espinela de MgAl₂O₄ mediante el proceso de adsorción BJH del análisis BET

De los resultados de la Figura E.2 se observa cómo, tras la impregnación de los metales catalíticos, el volumen de poros del sólido disminuye considerablemente. Este hecho se debe a que los metales han quedado retenidos en los poros (impregnación), provocando su saturación, disminuyendo así la superficie específica del sólido.

Además, la técnica de adsorción física con N₂ permite obtener otros datos de sumo interés, tales como el tipo de isoterma de adsorción (Figura E.4) y la distribución de tamaños de poro (E.5).

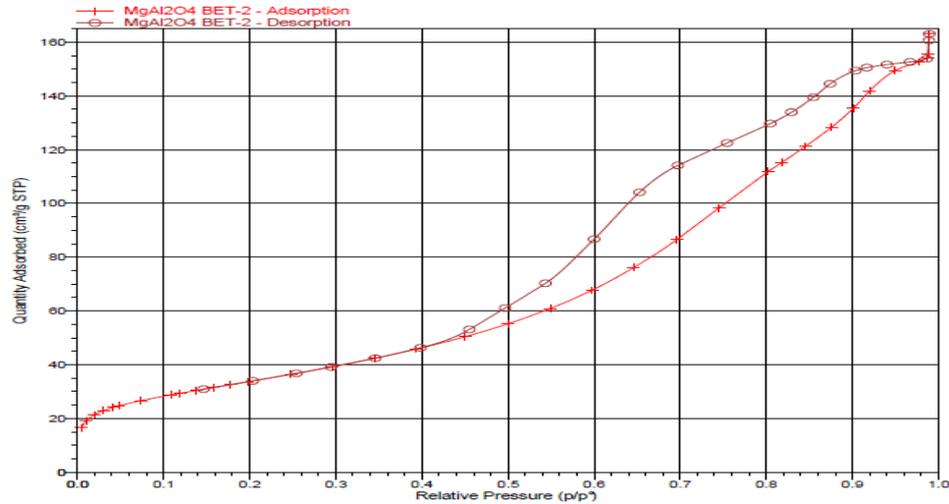


Figura E.4 Isoterma de adsorción física de N₂ para la espinela de MgAl₂O₄

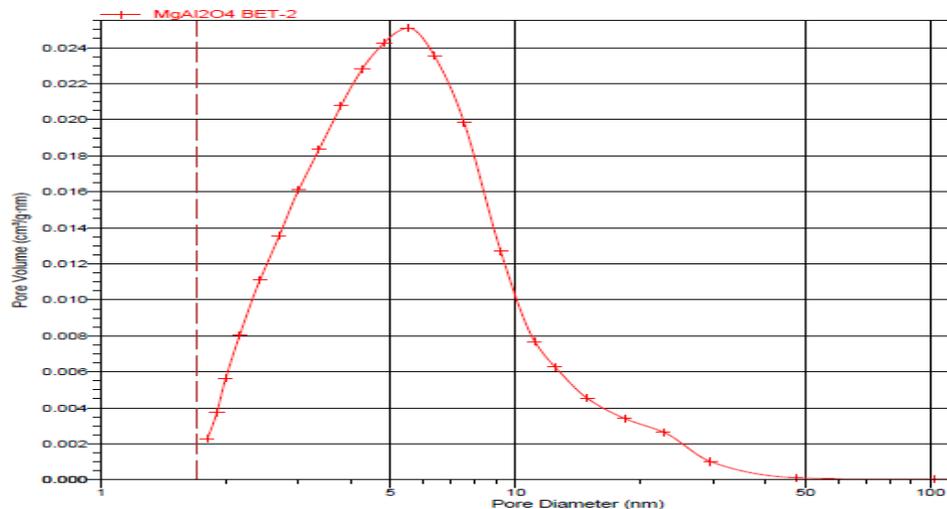


Figura E.5 Distribución del tamaño de poro de la espinela de MgAl₂O₄ mediante el proceso de adsorción BJH del análisis BET

De los diferentes tipos de isotermas existentes, la que aparece en la Figura E.4 corresponde a una isoterma tipo IV. En ellas hay una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y corresponde a materiales de naturaleza mesoporosa. La presencia de histéresis entre el proceso de adsorción y desorción está relacionada con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. Además, en la Figura E.5 se muestra la distribución de tamaños de poro, observándose que el tamaño predominante corresponde a un diámetro de poro de 6 nm. Éste se corresponde a mesoporos según la clasificación de la IUPAC, por lo que los resultados de las Figuras E.4-E.5 se encuentran relacionados.

E.3) Estudio fluidodinámico:

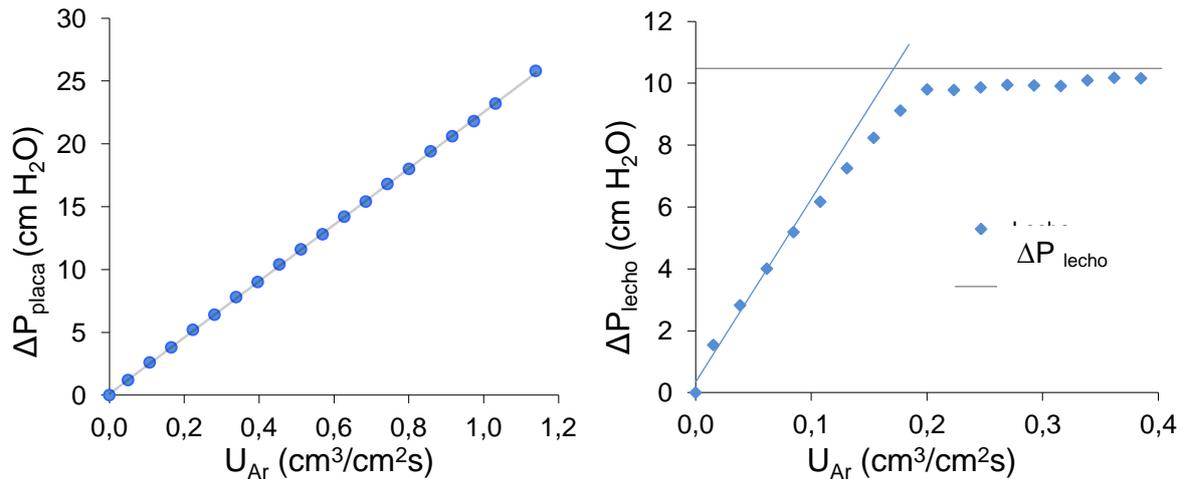
Cuando un gas a baja velocidad atraviesa un lecho de partículas, éste asciende a través de los huecos interparticulares del lecho perdiendo presión. Conforme se aumenta esta velocidad de ascenso las partículas van adquiriendo movimiento en su región más próxima. Alcanzada una velocidad ascensional de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

A la hora de realizar el ensayo en el laboratorio hay que tener en cuenta que la pérdida de carga total generada es debida a dos componentes: la pérdida de carga asociada al propio lecho y la pérdida de carga asociada a la placa distribuidora ($\Delta P_{\text{Total}} = \Delta P_{\text{lecho}} + \Delta P_{\text{Placa}}$). La relativa a la placa distribuidora posee la característica de ser proporcional al caudal de gas que la atraviesa ($\Delta P_{\text{Placa}} = K \cdot Q_{\text{gas}}$), por lo que restada a la total, que es la que realmente se mide, es posible conocer la pérdida de carga del lecho, que debe mantenerse constante e igual al cociente entre peso del lecho y sección de paso una vez alcanzo el estado de lecho fluidizado. Esta pérdida de carga asociada a la del lecho viene dada por la ecuación de Ergun (Ecuación F.1).

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

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

En dicha ecuación, al trabajar en régimen laminar es posible despreciar el segundo sumando respecto del primero, quedando así una ecuación lineal. Sin embargo, al aumentar u_0 se alcanza un máximo de ΔP , momento en el cual estamos en condiciones de lecho fluidizado. Esto es debido a que la porosidad del lecho aumenta, pasando de u_b a u_{mf} , resultando una disminución de la presión, P . Es en ese momento donde la pérdida de carga debida al lecho debe ser igual al cociente entre el peso neto de lecho y la sección de paso del gas. Debido a ello es posible determinar u_{mf} gráficamente como el punto de corte entre la curva de pérdida de carga en su tramo lineal y la pérdida de carga teórica. En las Figuras E.6 y E.7 se muestran los ensayos realizados para la determinación, en primer lugar, de la pérdida de carga relativa a la placa distribuidora, y de la velocidad de mínima fluidización para las partículas.



Figuras E.6 y E.7 Pérdida de carga de la placa distribuidora y ensayo de mínima fluidización para el Pt-Sn/MgAl₂O₄. $W_{cat}=61,2g$; $d_p=75-150\mu m$; $T=550^\circ C$; Gas de fluidización: Argon

El ensayo realizado para la pérdida de carga de la placa distribuidora se ha realizado en un reactor de cuarzo de sección constante ($\varnothing_{int} = 2,8$) y 30 cm de longitud desprovisto de sólido. La placa está fabricada con cuarzo sinterizado con poros de entre 30 y 50 μm situado en la parte inferior del dispositivo. La temperatura estaría controlada en todo momento por el termopar, que es introducido por la parte superior del reactor a través de un tapón de silicona que aísla el interior de éste con la atmósfera. Como se observa de la Figura E.6, la pérdida de carga de la placa es lineal con el caudal de gas ($\Delta P = K \cdot Q_{gas}$). Por otro lado, en la Figura E.7 se representa la pérdida de carga del sólido. El ensayo se realiza en el mismo reactor que para el ensayo de pérdida de carga de la placa, y se observa como existe una primera tendencia lineal correspondiente al estado de lecho fijo y que, una vez superada una determinada velocidad ascensional del gas, la pérdida de carga se mantiene constante. Así, u_{mf} se determina como el corte entre el ajuste lineal de los puntos correspondientes a la situación del lecho fijo y la pérdida máxima teórica determinada previamente como cociente entre peso de lecho y sección de paso. La pérdida de carga es medida con un tubo en U relleno de agua, y es por ello que la diferencia de presión está dada en centímetros de columna de agua.

Además, para evitar posibles errores por cohesión interparticular que pueden aparecer al partir de un lecho empaquetado, se ha realizado el ensayo fluidodinámico partiendo de la situación de lecho aflojado, es decir, el ensayo se ha realizado a partir de una determinada velocidad de gas donde el lecho se encuentra fluidizado y se ha ido disminuyendo paulatinamente hasta un valor cero.

En la Figura E.8 se muestra la pérdida de carga total del sistema. En ella se aprecian dos pendientes diferentes: la primera, y de mayor valor, corresponde a la suma de la pérdida de carga de la placa y del lecho (fijo), mientras que la segunda, donde el lecho está fluidizado y su pérdida de carga es constante, la pendiente de la curva corresponde únicamente a la asociada a la pérdida de carga en la placa porosa.

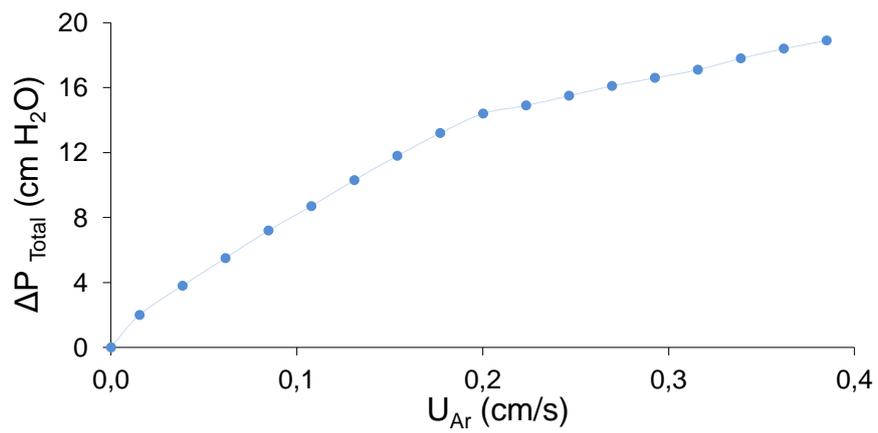
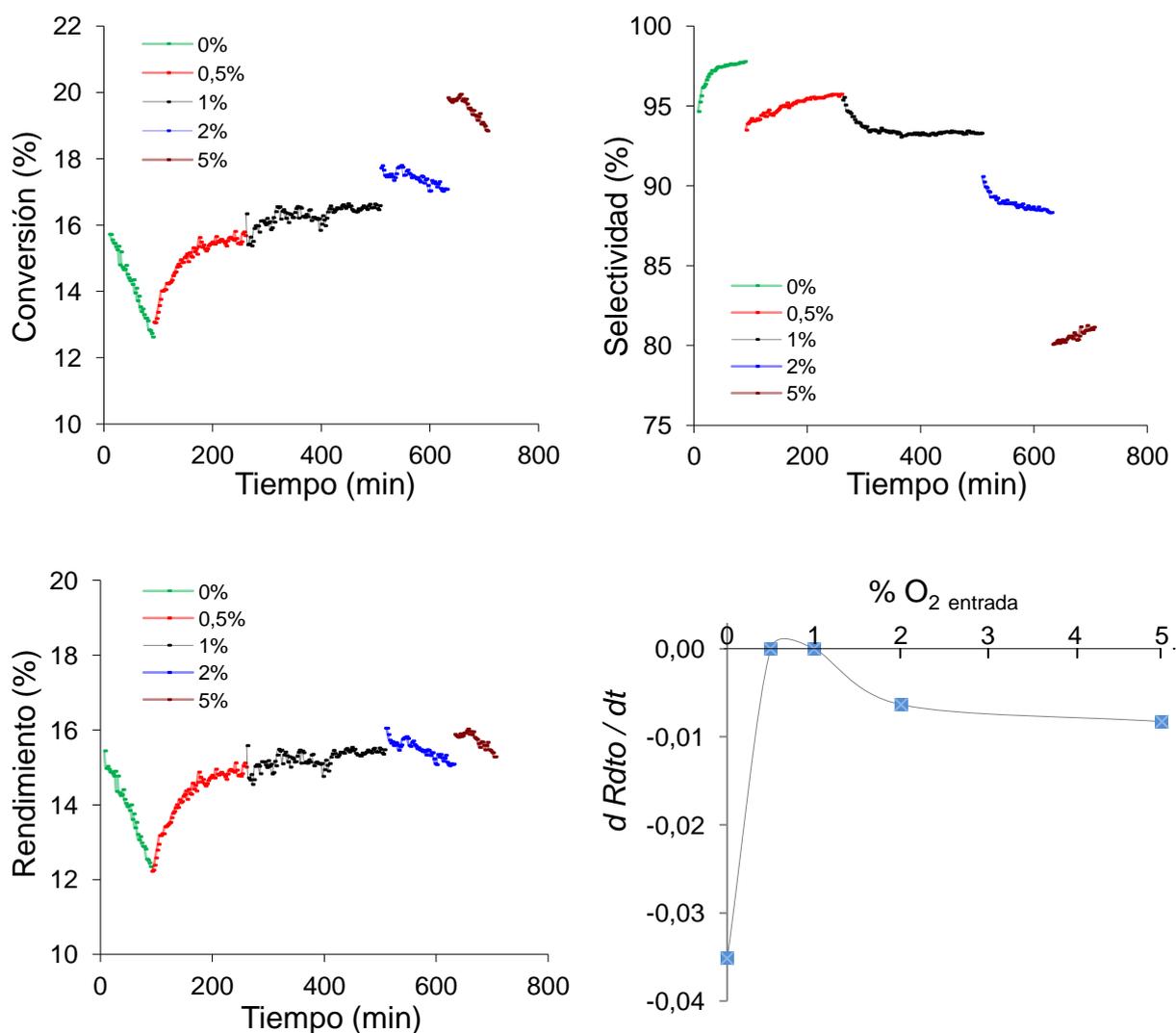


Figura E.8 Pérdida de carga total durante el ensayo fluidodinámico. Catalizador: Pt-Sn/MgAl₂O₄; $W_{cat}=61,2g$; $d_p=75-150\mu m$; $T=550^\circ C$; Gas de fluidización: Argon

ANEXO F

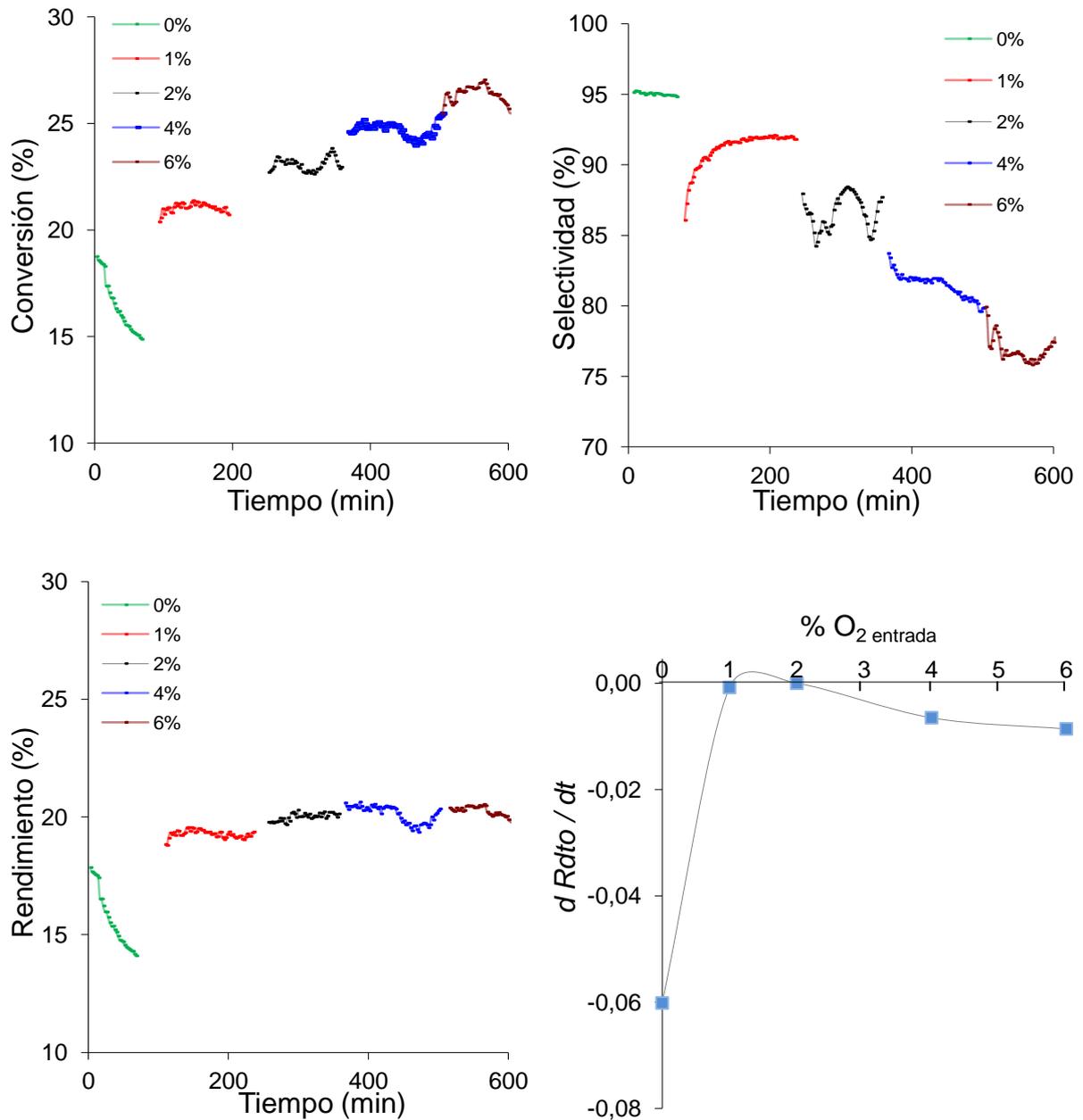
REACCIONES EN EL RLFDZ

En el presente anexo se van a mostrar los resultados obtenidos en el proceso de optimización del porcentaje de oxígeno óptimo introducido desde la reacción para estabilizar la reacción de deshidrogenación de propano a diferentes temperaturas. Para ello se van a mostrar los resultados de conversión, selectividad y rendimiento de la reacción para diferentes porcentajes de agente oxidante a una temperatura dada, y por último se va a representar el " $d R_{dto} / dt$ " definido en la memoria como la tendencia lineal de la desactivación del catalizador.

F.1) 500°C:

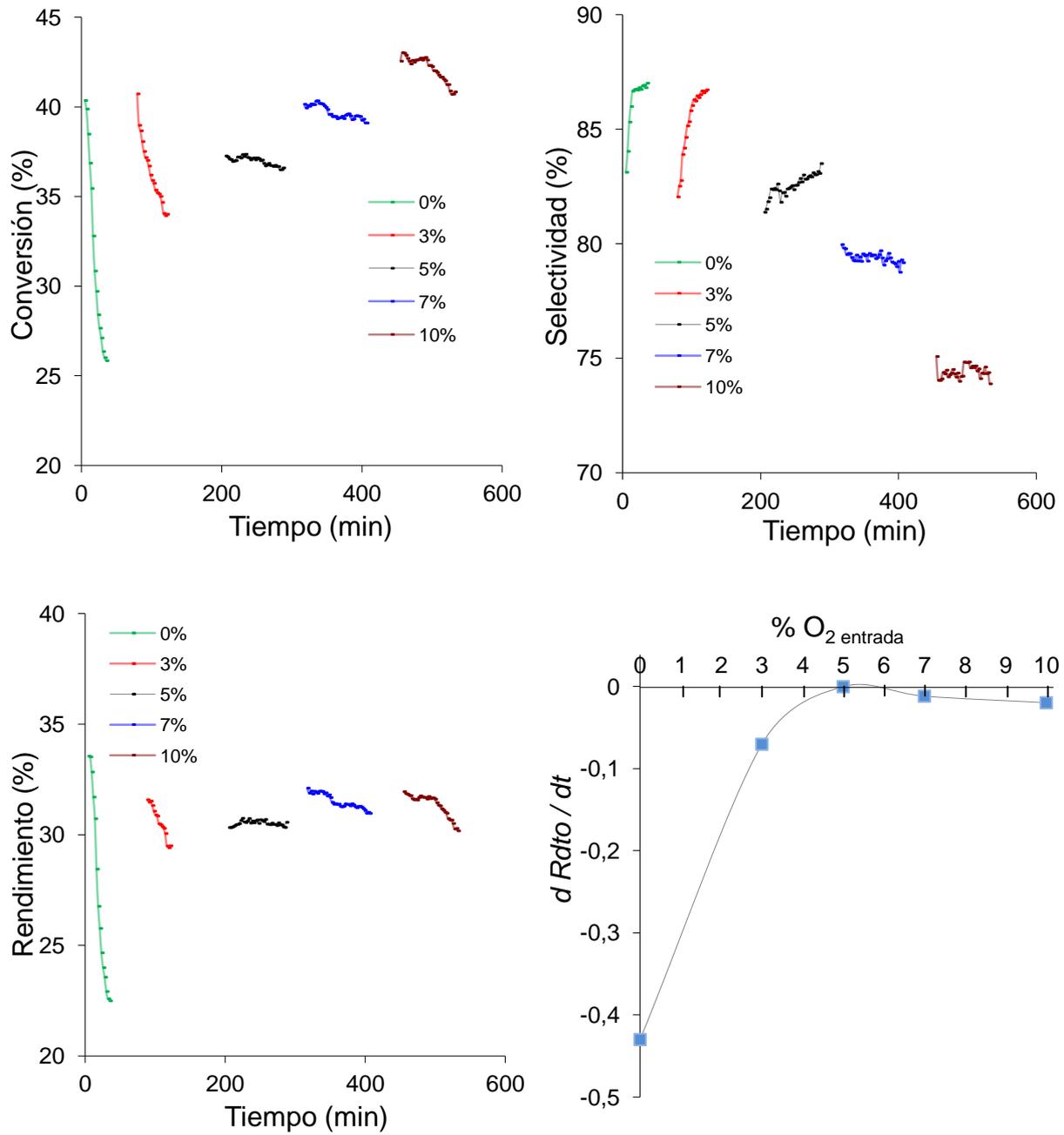
Figuras F.1-F.4 Conversión, selectividad, rendimiento y porcentaje óptimo de O₂ a la entrada para la reacción de deshidrogenación de propano a 500°C empleando diferentes cantidades de O₂ en la alimentación.

F.2) 525°C:



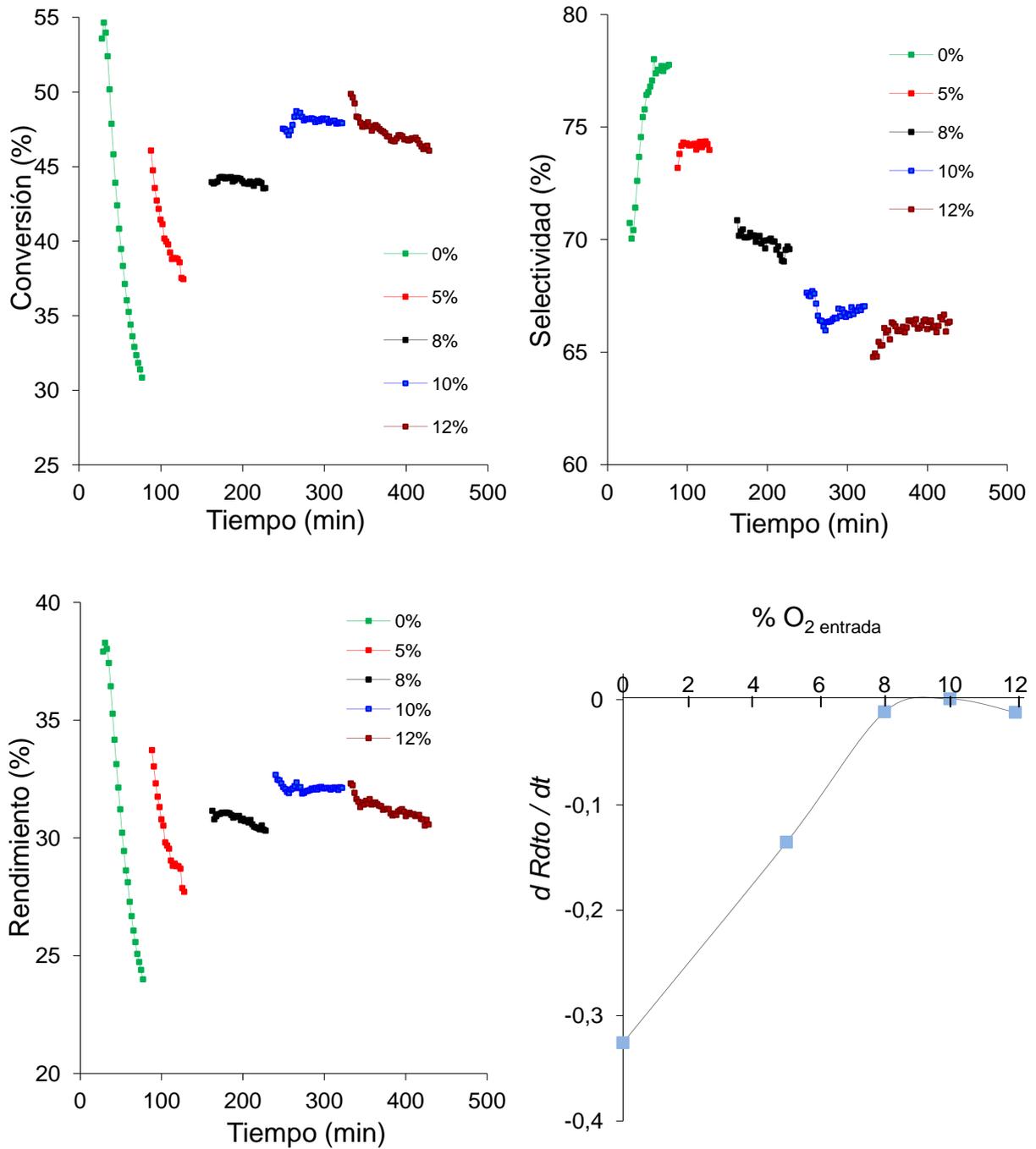
Figuras F.5-F.8 Conversión, selectividad, rendimiento y porcentaje óptimo de O₂ a la entrada para la reacción de deshidrogenación de propano a 525°C empleando diferentes cantidades de O₂ en la alimentación.

F.3) 575°C:



Figuras F.9-F.12 Conversión, selectividad, rendimiento y porcentaje óptimo de O₂ a la entrada para la reacción de deshidrogenación de propano a 575°C empleando diferentes cantidades de O₂ en la alimentación.

F.4) 600°C:



Figuras F.13-F.16 Conversión, selectividad, rendimiento y porcentaje óptimo de O₂ a la entrada para la reacción de deshidrogenación de propano a 600°C empleando diferentes cantidades de O₂ en la alimentación.

F.5) Preparación entre experimentos:

A la hora de realizar un buen estudio es indispensable que el catalizador se muestre igual de activo al comienzo de cada experimento. Una vez concluido un experimento, el catalizador puede encontrarse parcialmente coquizado u oxidado, por lo que no muestra la misma actividad catalítica que en el momento inicial del ensayo. Si ahora se emplease este catalizador “gastado” para dar comienzo a uno nuevo, los resultados encontrados entre ambos experimentos no pueden ser comparables, ya que se parte de dos condiciones diferentes. Es por ello que todo catalizador necesita un proceso de reactivación para asegurar, no sólo la reproducibilidad de los experimentos, sino que puedan ser comparables entre sí.

El proceso de reactivación es muy similar al proceso de estabilización del catalizador. En primer lugar se oxida el catalizador con O₂ para eliminar el coque del lecho. En esta etapa se produce la combustión del coque, formándose CO₂ que es registrado en el cromatógrafo de gases. Transcurrido un tiempo determinado, la señal de este gas en el cromatograma es nula, indicando que se ha quemado toda la sustancia carbonosa del lecho, dándose por finalizada la etapa de oxidación.

Tras la etapa de oxidación, los metales catalíticos se encuentran en su forma oxidada, los cuales no son activos para la reacción de deshidrogenación. Por ello es necesario reducirlos con hidrógeno para que alcancen su estado elemental (Pt⁰ y Sn⁰), al ser ésta la especie activa del catalizador. El tiempo necesario durante esta etapa de reducción es similar al empleado en el proceso de estabilización del catalizador, dos horas. Ambas etapas se llevan a cabo siempre a 550°C, mientras que la composición de la alimentación es la reflejada en la Tabla F.1.

Tabla F.1 Etapas del proceso de acondicionamiento del catalizador previo a un experimento

| ETAPA | Dilución en Ar | Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | Velocidad reducida (cm ³ /cm ² ·s) |
|--------------------------------|----------------|------------------|-------------------------------------|--|
| Regeneración (O ₂) | 1/20 | 550 | Hasta señal nula de CO ₂ | 3 |
| Reducción (H ₂) | 1/3 | 550 | 2 | 3 |

ANEXO G

CÁLCULOS

Los resultados reflejados en la Memoria del proyecto requieren la realización de numerosos cálculos que no han sido expuestos anteriormente, por lo que su descripción es necesaria. Están sujetos a cálculos previos la conversión del propano, selectividad y rendimiento al propileno y el cierre de balance total al carbono durante la reacción. También se incluyen en este documento los realizados para la obtención teórica y experimental de la velocidad de mínima fluidización y los realizados para la determinación de los flujos nominales de permeación a través de las membranas de fibra hueca.

G.1) Cálculo de la conversión, selectividad, rendimiento y balance al carbono:

Dentro de un contexto de reacción catalítica heterogénea la conversión de propano puede ser definida de dos formas diferentes: a) teniendo en cuenta únicamente el volumen (moles) de propano a la entrada y a la salida o bien b) teniendo en cuenta la totalidad de los compuestos hidrocarburos a la salida del reactor relacionándolos con el flujo de propano no reaccionado. Así, ambas definiciones pueden expresarse tal y como aparecen en las ecuaciones G.1 y G.2.

$$a) X_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8,0} - n_{C_3H_8,s}}{n_{C_3H_8,0}} \quad b) X'_{C_3H_8} = \frac{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s - F_{C_3H_8}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s} \quad \text{Ec.G.1 y G.2}$$

Ambas expresiones sirven para determinar la conversión del propano. Sin embargo, al tratarse de una reacción donde se deposita coque sobre el catalizador, la primera de ellas no tiene en cuenta este fenómeno al expresar la conversión del propano como todo aquel que se ha transformado tras pasar por el lecho catalítico. La segunda expresión, en cambio, excluiría la fracción del propano que ha quedado depositado en forma de coque sobre el catalizador, por lo que sólo tiene en cuenta el propano que ha reaccionado para producir hidrocarburos. Comparando ambas expresiones, la primera de ellas determina un valor de conversión por exceso al tener en cuenta lo reaccionado en forma de coque, por lo que es mucho más fehaciente emplear la segunda de ellas. En dicha ecuación el factor n_i está referido al número de carbonos que contiene la molécula del hidrocarburo i formado, mientras que el factor de corrección $1/3$ atiende a la conversión del propano, al tratarse de una molécula con tres átomos de carbono (C₃H₈).

Al referirnos a la conversión en términos de composición de la corriente de salida y número de átomos, la selectividad al producto deseado, propileno, se debe expresar tal y como aparece en la ecuación G.3. Del mismo modo, el rendimiento de la deshidrogenación del propano para la obtención del propileno se expresa como producto de la conversión de propano por la selectividad al propileno (Ecuación G.4).

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

$$R_{C_3H_8} = X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_8} = \frac{\frac{n_i}{3} F_{C_3H_6}^s}{\sum_i \frac{n_i}{3} F_i^s} \cdot 100 \quad \text{Ec. G.4}$$

El balance al carbono está referido con el cierre del balance de materia al sistema para la reacción de deshidrogenación de propano. Un cierre del BC al 100% implica que toda la masa de reactivos que ha sido introducida al sistema coincide con toda la masa de productos recogidos a la salida, o lo que es lo mismo, no existe acumulación de materia en el sistema. Al tratarse de un lecho catalítico heterogéneo con deposición de coque existe acumulación de carbono, aunque al trabajar con un reactor de dos zonas es posible regenerar en continuo minimizando al máximo el término acumulativo. Cuando el cierre del BC se aleje del 100% existe la posibilidad de que se estén produciendo fugas en el sistema, o bien que la tasa de acumulación sea muy elevada. En cambio, un valor próximo y constante en el tiempo al 100% de cierre de balance está relacionado con el posible error experimental, por lo que podría asemejarse a un cierre total de balance, que se expresa según la Ecuación G.5.

$$\% BC = \frac{C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 = \frac{\sum_i n_i F_i^{out}}{3 F_{C_3H_8}^{in}} \cdot 100 \quad \text{Ec. G.5}$$

Ejemplo de cálculo:

A continuación se reflejan las áreas de pico registradas en el cromatógrafo para un punto intermedio en la reacción de deshidrogenación de propano que tuvo lugar en el reactor de dos zonas (RLFDZ) a 500 °C y un porcentaje de O₂ del 1% sobre el caudal total de la alimentación en la zona de regeneración. La temperatura y presión registrada ese día en el laboratorio fue de 25°C y 982 mbar respectivamente, mientras que se mantuvo una sobrepresión constante en la línea de reacción de 0,10 bar.

| | Área de pico (u.a.) | Composición (%) |
|---------------------|---------------------|-----------------|
| Hidrógeno | 63815 | 7,81 |
| Monóxido de carbono | 63 | 0,12 |
| Metano | 483 | 0,35 |
| Dióxido de carbono | 8669 | 0,21 |
| Etileno | 581 | 0,01 |
| Etano | 6723 | 0,16 |
| Propano | 73531 | 38,2 |
| Propileno | 12755 | 6,71 |
| | | Total = 53,6 |

El porcentaje que falta hasta llegar al 100% se atribuye al argón, el cual no queda registrado en el cromatógrafo de gases al constituir el *carrier* de la columna cromatográfica. A la hora de realizar los cálculos es necesario conocer el caudal total de salida del reactor, el cual se mide primero en el burbujímetro dando un valor de 183,45 mL/min, y posteriormente se transforma a condiciones estándar de operación (298,15 K y 1 atm) según la ecuación G.6.

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_{STP} \cdot V_{STP}}{T_{STP}} \Rightarrow V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} \Rightarrow \quad \text{Ec. G.6}$$

$$V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} = \frac{982 \frac{\text{mbar}}{1013 \text{ mbar/atm}} \cdot 183,45 \text{ mL/min} \cdot 298,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K} \times 1 \text{ atm}} = 177,84 \text{ mL}_{STP} / \text{min}$$

Conocida la composición de la corriente tanto de la alimentación como de la salida, así como los caudales de entrada y el medido en el burbujímetro, es posible calcular la conversión, selectividad, rendimiento y balance al carbono para la reacción de deshidrogenación de propano según las ecuaciones G.1-G.4 descritas anteriormente.

$$X_{C_3H_8} = \frac{177,84 \cdot \left(6,71 + \frac{2}{3} 0,01 + \frac{2}{3} 0,16 + \frac{1}{3} 0,35 + \frac{1}{3} 0,12 + \frac{1}{3} 0,21 \right)}{177,84 \cdot \left(38,2 + 6,71 + \frac{2}{3} 0,01 + \frac{2}{3} 0,16 + \frac{1}{3} 0,35 + \frac{1}{3} 0,12 + \frac{1}{3} 0,21 \right)} \cdot 100 = 15,64\%$$

$$S_{C_3H_6} = \frac{177,84 \cdot 6,71}{177,84 \cdot \left(6,71 + \frac{2}{3} 0,01 + \frac{2}{3} 0,16 + \frac{1}{3} 0,35 + \frac{1}{3} 0,12 + \frac{1}{3} 0,21 \right)} \cdot 100 = 94,71\%$$

$$R_{C_3H_6} = \frac{177,84 \cdot 6,71}{177,84 \cdot \left(38,2 + 6,71 + \frac{2}{3} 0,01 + \frac{2}{3} 0,16 + \frac{1}{3} 0,35 + \frac{1}{3} 0,12 + \frac{1}{3} 0,21 \right)} \cdot 100 = 14,81\%$$

$$\% BC = \frac{177,84 \cdot \left(38,2 + 6,71 + \frac{2}{3} 0,01 + \frac{2}{3} 0,16 + \frac{1}{3} 0,35 + \frac{1}{3} 0,12 + \frac{1}{3} 0,21 \right)}{161,37 \cdot 50} \cdot 100 = 99,86\%$$

Como se observa de la ecuación del cierre del balance de carbono no existe acumulación de materia carbonosa dentro del reactor al salir toda la que está entrando. Esto es debido a que se está trabajando en un RLFZ alimentando la cantidad óptima de oxígeno por la zona de regeneración. Además, las discrepancias encontradas para un cierre perfecto del balance de carbono son debidas a "ruido", causado por errores experimentales de apreciación de caudales, temperaturas y/o presiones.

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

El hecho de realizar un cálculo teórico previo para el catalizador permite obtener un valor aproximado de la $u_{mf,teor}$ en las condiciones de trabajo, que constituye un valor comparable respecto a la velocidad de mínima fluidización encontrada experimentalmente en el ensayo fluidodinámico ($u_{mf,exp}$). Para el cálculo teórico han de emplearse expresiones basadas en los números adimensionales Re_{mf} (Reynolds de mínima fluidización) y Ar (Arquímedes), según las Ecuaciones G.7-G.9.

$$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 \cdot Ar} - C_1 \quad \text{Ec. G.7}$$

$$Ar = \frac{\rho_f \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot \overline{dp}^3}{\mu_f^2} \quad \text{Ec. G.8}$$

$$Re_{mf} = \frac{\overline{d_p} \cdot u_{mf} \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad \text{Ec. G.9}$$

Mientras que los parámetros C_1 y C_2 se pueden aproximar según las Ecuaciones G.10-G.12.

$$C_1 = \frac{300 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{7} \quad \text{Ec. G.10}$$

$$C_2 = \frac{e_{mf}^3}{1,75} \quad \text{Ec. G.11}$$

$$e_{mf} \approx (14 \cdot \phi)^{-1/3} \quad \text{Ec. G.12}$$

Donde ρ_f es la densidad del fluido, ρ_s la densidad de la partícula, μ_f la viscosidad del fluido, dp el diámetro medio geométrico de las partículas, u_{mf} la velocidad de mínima fluidización, g la aceleración de la gravedad y ϕ la esfericidad de partícula.

Los datos fluidodinámicos para cada una de las variables son:

- $\rho_f = \rho_{\text{Argon}} (T=550^\circ\text{C}) = 0,631 \text{ (kg/m}^3\text{)}$
- $\rho_s = \rho_{\text{Pt-Sn/MgAl}_2\text{O}_4} = 3580 \text{ (kg/m}^3\text{)}$
- $g = 9,81 \text{ (m}^2\text{/s)}$
- $dp_{\text{prom}} = 1,125 \cdot 10^{-4} \text{ (m)}$
- $\mu_f = \mu_{\text{Argon}} (T=550^\circ\text{C}) = 0,054 \text{ (cP)} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$
- C_1 y C_2 son los recomendados por Grace. $C_1=27,2$ y $C_2=0,0408$

Con estos datos se ha calculado, en primer lugar, el número adimensional de Arquímedes (Ecuación G.8).

$$Ar = \frac{0,631 \cdot (3580 - 0,631) \cdot 9,81 \cdot (1,125 \cdot 10^{-4})^3}{(5,4 \cdot 10^{-5})^2} = 11,63$$

A continuación se introduce el valor del número de Arquímedes en la ecuación de Reynolds de mínima fluidización (Ecuación G.7).

$$Re_{mf} = \sqrt{27,2^2 + 0,0408 \times 11,63} - 27,2 = 8,72 \cdot 10^{-3}$$

Por último, despejando u_{mf} se obtiene la velocidad de mínima fluidización teórica para el catalizador utilizado (d_p : 75– 150 μm) a 550°C con argón como gas de arrastre (Ecuación G.9).

$$Re_{mf} = \frac{\overline{d_p} \cdot u_{mf} \cdot \rho_f}{\mu_f} \Rightarrow u_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu_f}{\overline{d_p} \cdot \rho_f} = \frac{8,72 \cdot 10^{-3} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{1,125 \cdot 10^{-4} \cdot 0,631} = 6,63 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s} = 0,66 \frac{cm}{s}$$

Como se ha visto en el Capítulo IV de la Memoria, la $u_{mf, exp}$ para las condiciones citadas es de 0,17 ($\text{cm}^3_{STP}/\text{cm}^2\text{s}$), del mismo orden de magnitud que la teórica. La discrepancia entre ambos valores viene debida, en parte, a la inexactitud de la determinación del diámetro de partícula promedio del sólido analizado (d_p : 75 – 150 μm) y también al valor de las constantes C_1 y C_2 en la ecuación de Re_{mf} reportadas por Grace, ya que su aplicabilidad es limitada. Con estos condicionantes, se da por válido el resultado de los ensayos fluidodinámicos, $u_{mf, exp} = 0,17$ ($\text{cm}^3_{STP}/\text{cm}^2\text{s}$).

G.3) Cálculo de los flujos de permeación a través de la membrana:

Durante el proceso de caracterización de las membranas de fibra hueca de Pd se han obtenido representaciones gráficas de flujo de permeación a través de la membrana en función de la fuerza impulsora (ΔP). Con el fin de dar a conocer cómo se realizan estos cálculos, a continuación se muestra una medición real de permeación durante el proyecto una vez realiza la secuencia de operación, la cual consta de cinco etapas:

- 1º) Diseñar una tanda experimental de mezclas H₂-Ar con diferente concentración (%v/v).
- 2º) Para cada experimento medir en el burbujímetro el caudal de salida total de la mezcla de gases.
- 3º) Conectar la bomba de vacío para generar una diferencia de presión a ambos lados de la membrana.
- 4º) Para cada experimento medir en el burbujímetro el caudal de salida total de la mezcla de gases (con la bomba conectada)
- 5º) La diferencia en la medición entre 2º) y 4º) para cada mezcla de gases está asociada al flujo de H₂ que pasa a través de la membrana y que sale por la línea de vacío.

Ejemplo de cálculo:

En este caso se expone el cálculo realizado a una de las membranas de paladio a una temperatura de 550°C y una alimentación consistente en 25% de hidrógeno (20 ml_{STP}/min) y 75% argón (60 ml_{STP}/min). La temperatura y presión de ese día en el laboratorio eran 26°C y 983 mbar respectivamente. Tras realizar la secuencia de caracterización descrita anteriormente se han medido en el burbujímetro para los pasos n°2 y n°4 los siguientes caudales: 83,01 ml/min (2°) y 69,36 ml/min (4°). Aplicando la Ecuación G.6 se determinan los caudales a las condiciones estándar españolas de operación (25°C y 1atm).

$$2^{\circ) \quad V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} = \frac{983 \frac{\text{mbar}}{\text{atm}} \cdot 83,01 \text{ ml/min} \times 298,15 \text{ K}}{1013 \frac{\text{mbar}}{\text{atm}} \times 299,15 \text{ K}} = 80,28 \text{ ml}_{STP} / \text{min}$$

$$4^{\circ) \quad V_{STP} = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T_{STP}}{T_0 \cdot P_{STP}} = \frac{983 \frac{\text{mbar}}{\text{atm}} \cdot 69,36 \text{ ml/min} \times 298,15 \text{ K}}{1013 \frac{\text{mbar}}{\text{atm}} \times 299,15 \text{ K}} = 67,08 \text{ ml}_{STP} / \text{min}$$

Aplicando el punto 5° de la secuencia de análisis se determina que el caudal retirado a través de la membrana es de 80,28 – 67,08 = 13,20 ml_{STP}/min. Ahora, para expresar el flujo de permeación por unidad de área de membrana, se divide el caudal retirado por el área de la capa de paladio (0,32 cm²), de tal forma que se tiene un flujo de permeación de hidrógeno a través de la membrana de fibra hueca de 41,25 ml_{STP}/cm²·min.

Por último hay que relacionar este flujo de permeación con la fuerza impulsora a ambos lados de la membrana. La fuerza impulsora está referida a la diferencia de la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno entre el lado de la alimentación y el lado del permeado. La presión en el lado del permeado es la correspondiente a la línea de vacío, que es medida con el vacuómetro, el cual marca para este ensayo en concreto 8mbar. Así, mediante la ecuación G.13 es posible conocer la fuerza impulsora.

$$\Delta P_{H_2}^{0,5} = P_{H_2,F}^{0,5} - P_{H_2,p}^{0,5} = (P_F \cdot x_{H_2})^{0,5} - (P_p \cdot y_{H_2})^{0,5} \Rightarrow \quad \text{Ec. G.13}$$

$$\Delta P_{H_2}^{0,5} = (983 \times 0,25)^{0,5} - (8 \times 1)^{0,5} = 12,8 \text{ mbar}^{0,5}$$

Siendo los subíndices F y p los correspondientes al lado de la alimentación y al permeado respectivamente.

Realizando esta misma operación para alimentaciones con diferentes concentraciones de la mezcla H₂-Ar es posible caracterizar la membrana de fibra hueca de paladio a través del flujo de permeación en función de la fuerza impulsora.

Además, para comprobar la selectividad de las membranas de fibra hueca de paladio hay que realizar el mismo ensayo empleando una alimentación pura en el gas de dilución (argon). Así, si el caudal de salida es el mismo para los pasos n°2 y n°4 del proceso de permeación, se demuestra que la membrana es selectiva al paso de hidrógeno a su través.

ANEXO H

CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

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

H.1) Calibración de los medidores de flujo:

Además de los controladores de flujo que se rigen por la apertura de la válvula, también se dispone de medidores-controladores digitales de gran precisión. Estos últimos se encuentran calibrados internamente para una gran cantidad de gases. Al seleccionar el gas de trabajo, el caudal marcado a la salida del medidor-controlador corresponde al caudal en condiciones estándar de 25°C y 1atm. Al realizar la comprobación se observa que realmente el caudal marcado corresponde al real de salida, es decir, se encuentran bien calibrados.

Los medidores de flujo másico que se controlan mediante el porcentaje de apertura de su válvula deben ser calibrados. Éstos son empleados en el sistema experimental para controlar el flujo de entrada de hidrógeno y argón desde la zona inferior del reactor. La calibración de ambos medidores se realiza variando el porcentaje de apertura de la válvula y registrando el caudal de salida para cada ocasión en un burbujímetro. Posteriormente se corrigen los caudales para asociarlos a las condiciones estándar de operación. Los resultados de la calibración se muestran en las Figuras H.1 y H.2.

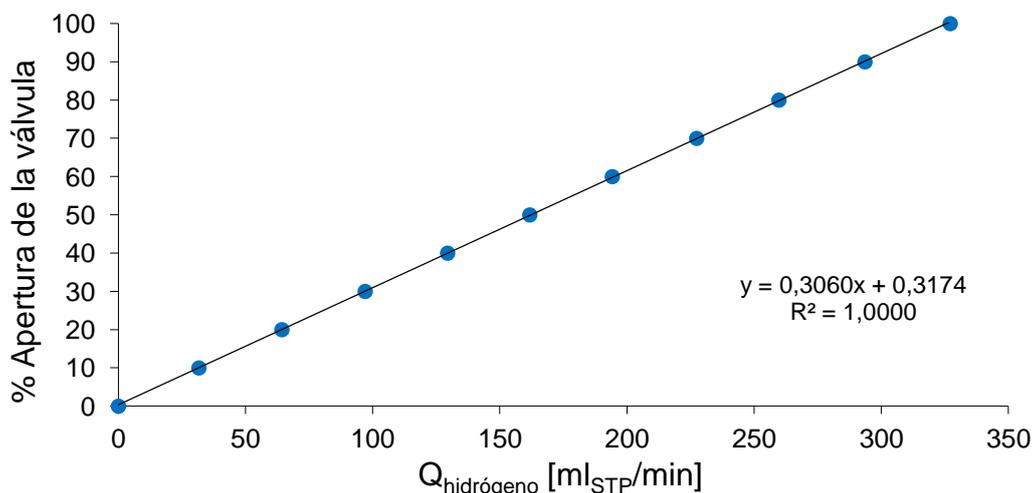


Figura H.1 Calibración del medidor Brooks Instrument para el flujo de hidrógeno. Modelo calibrado inicialmente de 0-400 mln/min He.

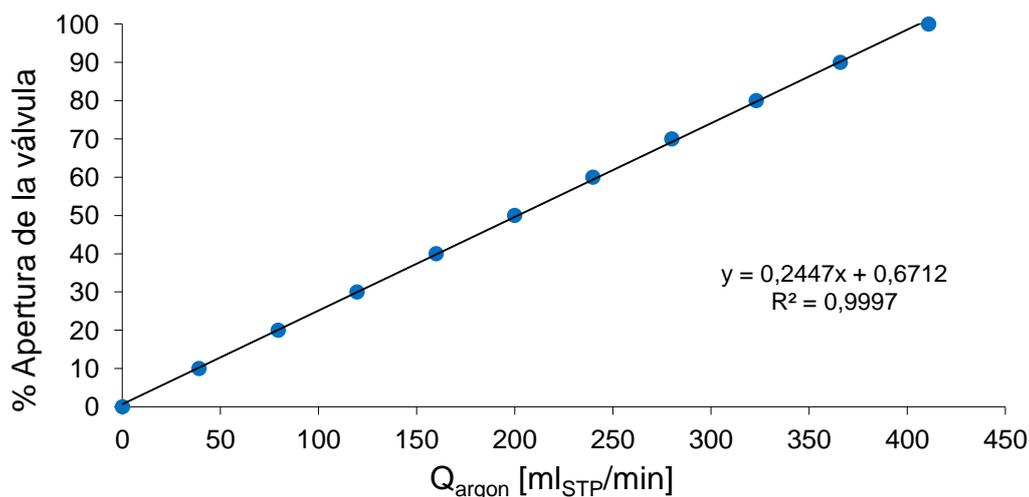


Figura H.2 Calibración del medidor Brooks Instrument para el flujo de argón. Modelo calibrado inicialmente de 0-100 mln/min C₃H₈.

De ambas calibraciones se observa como existe una gran regresión entre los datos obtenidos, por lo que a la hora de regular los caudales de hidrógeno y de argón pueden emplearse las Ecuaciones H.1 y H.2

$$\%Apertura_{\text{hidrógeno}} = 0,3060 \cdot Q_{\text{hidrógeno}} [\text{ml}_{\text{STP}}/\text{min}] + 0,3174 \quad \text{Ec H.1}$$

$$\%Apertura_{\text{argon}} = 0,2447 \cdot Q_{\text{argon}} [\text{ml}_{\text{STP}}/\text{min}] + 0,6712 \quad \text{Ec H.2}$$

H.2) Calibración del cromatógrafo de gases μ -GC R3000:

A la hora de determinar la composición de los gases de salida del reactor en el cromatógrafo es necesario realizar una calibración previa del mismo empleando un patrón de calibración, en el cual la composición de la mezcla es conocida. Para ello se dispone en el laboratorio de una bombona de calibración especial para el proceso de deshidrogenación de propano, ya que posee una mezcla con todos los gases involucrados en el proceso y concentraciones similares a los que se obtienen en reacción. En la Tabla H.1 se detalla la composición de la mezcla patrón para realizar la calibración.

Tabla H.1 composición de la mezcla de calibración

| Gas | Composición teórica (%v/v) | Composición real (%v/v) información del fabricante |
|-------------------------------|----------------------------|--|
| H ₂ | 10 | 9,347 |
| CO | 2 | 2,023 |
| CO ₂ | 2 | 2,055 |
| CH ₄ | 2 | 1,968 |
| C ₂ H ₄ | 2 | 1,967 |
| C ₃ H ₆ | 10 | 10,02 |
| C ₃ H ₈ | 30 | 30,11 |
| Ar | Resto (42%) | Resto |

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

A la par de encontrar una óptima resolución en los picos, se ha procedido a la identificación de éstos en los cromatogramas a partir de los tiempos de retención orientativos suministrados en el manual del instrumento. Así se ha encontrado que el hidrógeno, metano y monóxido de carbono aparecen en la columna A (tamiz molecular), el dióxido de carbono, etileno y etano en la columna B (PlotQ) y el propano y propileno en la columna C (alúmina). Tras realizar numerosos pinchazos y ver cómo tanto la resolución de los picos como su área eran muy uniformes, se han obtenido los resultados de la calibración. En las Tablas H.2 y H.3 se detallan las condiciones de las diferentes columnas del cromatógrafo y los resultados de la calibración respectivamente.

Tabla H.2 Condiciones de operación de las columnas del cromatógrafo

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

Tabla H.3 Áreas de pico en la calibración de gases

| | Composición en el patrón (%v/v) | Área de pico (u.a.) | t _{residencia} (s) | Columna |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------------|---------|
| H ₂ | 9,347 | 76344 | 42,1 | A |
| CO | 2,023 | 1025 | 76,1 | A |
| CO ₂ | 2,055 | 86332 | 45,5 | B |
| CH ₄ | 1,968 | 2773 | 78,0 | A |
| C ₂ H ₄ | 1,967 | 83476 | 50,8 | B |
| C ₃ H ₆ | 10,02 | 19046 | 27,7 | C |
| C ₃ H ₈ | 30,11 | 57927 | 23,9 | C |
| C ₂ H ₆ | 1,967 | 83476 | 53,7 | B |

En la Tabla H.3 se añade el etano, al ser un gas que aparece en reacción pero que no está presente en la mezcla de calibración. Como la relación existente de área de pico entre el propano y propileno es la misma que la relación de composición (C₃H₈:C₃H₆ = 3:1), es decir, una misma composición registraría un área muy similar de ambos componentes, se decide que la calibración realizada para el etileno es idéntica a la del etano.

Con el fin de asegurar un comportamiento lineal entre la composición y área de pico, se ha realizado una calibración del equipo bajo las mismas condiciones que en la Tabla H.2 para diferentes composiciones de propano en la alimentación. Los resultados de esta calibración se muestran en la Figura H.3.

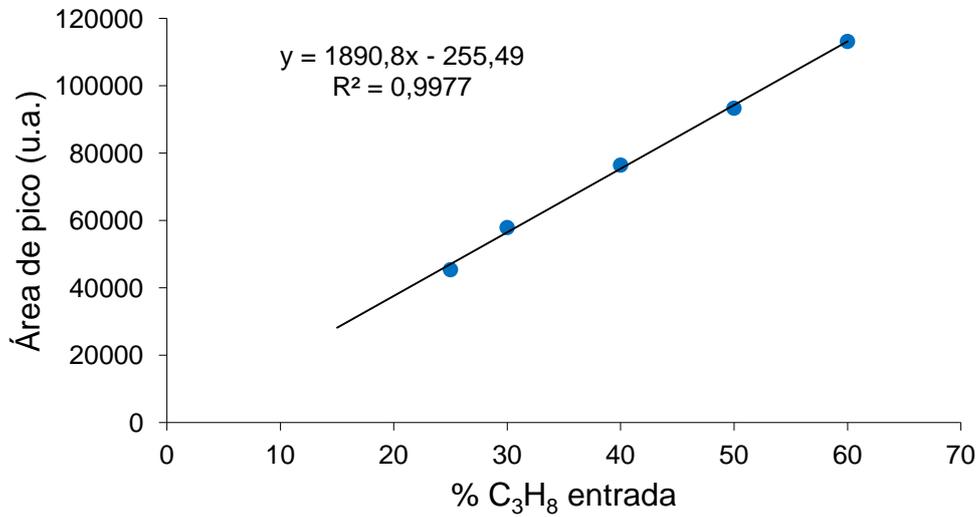


Figura G.3 Calibración del área de propano en función de la composición alimentada

Se observa que existe una buena correlación lineal entre señal en el cromatógrafo y composición de la alimentación para el propano. Este es un hecho aplicable al resto de gases que intervienen en el proceso.

ANEXO I

BALANCE ENERGÉTICO EN REACCIÓN

En el presente anexo se realiza una estimación del balance energético de la reacción global de deshidrogenación de propano, llevada a cabo en un reactor de dos zonas con regeneración del catalizador en continuo. El estudio se ha realizado considerando únicamente las condiciones óptimas de operación (para cada par de temperatura y porcentaje óptimo de oxígeno). Este estudio no es uno de los objetivos prioritarios del presente proyecto, pero permite ilustrar de manera cualitativa una de las grandes ventajas que el RLFZ ofrece: el ahorro energético. El hecho de regenerar el catalizador en la zona inferior del reactor permite aportar calor al sistema por combustión del coque formado, de tal forma que los requerimientos energéticos (aporte de calor externo) para llevar a cabo la deshidrogenación son menores, reduciéndose los costes de operación. Dado que el estudio energético pormenorizado del sistema podría constituir un nuevo proyecto, en sí, para el cálculo estimado del ahorro energético sólo se van a considerar las reacciones “principales” (las que tienen lugar de manera apreciable en el sistema de reacción) [1,2,13], cuyo calor de reacción se define en las Ecuaciones I.1-I.5.



La metodología para realizar el balance energético está muy simplificada, ya que se supone despreciable la variación de entalpía debida al salto térmico ($C_p \Delta T$) respecto a la entalpía de reacción ($\Delta H_{298\text{K}}^0$) y, además, la medida en que se produce cada reacción se calcula atendiendo, únicamente, a la composición de los gases de escape. Conocida esta composición ($x_{s,i}$) y el caudal de salida (Q_s), se determina el caudal volumétrico de cada uno de los componentes de la corriente de productos ($Q_{s,i} = Q_s \cdot x_{s,i}$). Éstos se pasan a caudales molares ($n_{s,i} = Q_{s,i} / 22.4$ (L/mol) en c.n.) y se estima el flujo de calor correspondiente a cada reacción como el producto entre la entalpía de reacción molar del compuesto y su caudal molar a la salida del reactor ($\Delta H_i = n_{s,i} \cdot \Delta H_{298\text{K},i}^0$). Así, el balance global de calor se expresa como: $\Delta H_{\text{global}} = \sum_i (n_{s,i} \Delta H_{298\text{K},i}^0)$. Es decir, el flujo molar de cada componente se aproximaría al peso porcentual de la reacción que lo produce (I.1 - I.5) respecto al total de las reacciones que tienen lugar en el reactor. Así, en las Tabla I.1-I.5 quedan reflejados los caudales másicos y flujos de calor para cada reacción en las diferentes reacciones en el RLFZ en sus condiciones óptimas de operación (régimen estacionario).

Tabla I.1 Reacción a 500°C, 0,5% O₂ y un caudal de salida de 177.9 ml/min

| Compuesto | Q _{salida} (STP) [ml/min] | n _{salida} [mol/min] | Calor de reacción [kJ/min] | Reacción |
|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| CO | 0.22 | 9.82·10 ⁻⁶ | -1,08·10 ⁻³ | I.5 |
| CO ₂ | 0.01 | 4.46·10 ⁻⁷ | -1,75·10 ⁻⁴ | I.4 |

| | | | | |
|-------------------------------|------|----------------------|-----------------------|-----|
| C ₂ H ₄ | 0.01 | $4.46 \cdot 10^{-7}$ | $3.52 \cdot 10^{-5}$ | 1.2 |
| C ₂ H ₆ | 0.50 | $2.23 \cdot 10^{-5}$ | $-1,41 \cdot 10^{-3}$ | 1.3 |
| C ₃ H ₆ | 9.40 | $4,22 \cdot 10^{-4}$ | 0.0524 | 1.1 |
| Total = | | | 0.0497 | |

Tabla I.2 Reacción a 525°C, 1% O₂ y un caudal de salida de 190.7 ml/min

| Compuesto | Q _{salida} (STP) [ml/min] | n _{salida} [mol/min] | Calor de reacción [kJ/min] | Reacción |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| CO | 1,97 | $8,79 \cdot 10^{-5}$ | $-9,67 \cdot 10^{-3}$ | 1.5 |
| CO ₂ | 0,25 | $1,12 \cdot 10^{-5}$ | $-4,39 \cdot 10^{-3}$ | 1.4 |
| C ₂ H ₄ | 0,03 | $1,34 \cdot 10^{-6}$ | $1,06 \cdot 10^{-4}$ | 1.2 |
| C ₂ H ₆ | 0,64 | $2,86 \cdot 10^{-5}$ | $-1,80 \cdot 10^{-3}$ | 1.3 |
| C ₃ H ₆ | 14,9 | $6,65 \cdot 10^{-4}$ | 0,0825 | 1.1 |
| Total = | | | 0,0667 | |

Tabla I.3 Reacción a 550°C, 3% O₂ y un caudal de salida de 199.6 ml/min

| Compuesto | Q _{salida} (STP) [ml/min] | n _{salida} [mol/min] | Calor de reacción [kJ/min] | Reacción |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| CO | 4,03 | $1,80 \cdot 10^{-4}$ | -0,0198 | 1.5 |
| CO ₂ | 1,70 | $7,59 \cdot 10^{-5}$ | -0,0298 | 1.4 |
| C ₂ H ₄ | 0,14 | $6,25 \cdot 10^{-6}$ | $4,94 \cdot 10^{-4}$ | 1.2 |
| C ₂ H ₆ | 0,95 | $4,24 \cdot 10^{-5}$ | $-2,67 \cdot 10^{-3}$ | 1.3 |
| C ₃ H ₆ | 19,2 | $8,58 \cdot 10^{-4}$ | 0,106 | 1.1 |
| Total = | | | 0,0546 | |

Tabla I.4 Reacción a 575°C, 5% O₂ y un caudal de salida de 211.1 ml/min

| Compuesto | Q _{salida} (STP) [ml/min] | n _{salida} [mol/min] | Calor de reacción [kJ/min] | Reacción |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| CO | 8,21 | $3,67 \cdot 10^{-4}$ | -0,0403 | 1.5 |
| CO ₂ | 1,91 | $8,52 \cdot 10^{-5}$ | -0,0335 | 1.4 |
| C ₂ H ₄ | 0,33 | $1,47 \cdot 10^{-5}$ | $1,16 \cdot 10^{-3}$ | 1.2 |
| C ₂ H ₆ | 2,13 | $9,50 \cdot 10^{-5}$ | $-5,99 \cdot 10^{-3}$ | 1.3 |
| C ₃ H ₆ | 22,8 | $1,02 \cdot 10^{-3}$ | 0,127 | 1.1 |
| Total = | | | 0,0480 | |

Tabla I.5 Reacción a 600°C, 10% O₂ y un caudal de salida de 136.0 ml/min

| Compuesto | Q _{salida} (STP) [ml/min] | n _{salida} [mol/min] | Calor de reacción [kJ/min] | Reacción |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| CO | 15,6 | $7,00 \cdot 10^{-4}$ | $-7,70 \cdot 10^{-2}$ | 1.5 |
| CO ₂ | 5,30 | $2,37 \cdot 10^{-4}$ | $-9,30 \cdot 10^{-2}$ | 1.4 |
| C ₂ H ₄ | 0,69 | $3,08 \cdot 10^{-5}$ | $2,43 \cdot 10^{-3}$ | 1.2 |
| C ₂ H ₆ | 2,95 | $1,32 \cdot 10^{-4}$ | $-8,30 \cdot 10^{-3}$ | 1.3 |
| C ₃ H ₆ | 24,4 | $1,09 \cdot 10^{-3}$ | $1,35 \cdot 10^{-1}$ | 1.1 |
| Total = | | | $-4,07 \cdot 10^{-2}$ | |

A partir de los resultados anteriores se puede hallar, para cada temperatura, una ratio que relacione el calor endotérmico (Q_{end}) con el calor exotérmico (Q_{exo}) generado en el sistema de reacción. Reescribiendo el balance de calor global como: $\Delta H_{\text{global}} = \sum_i Q_{\text{end},i} + \sum_j Q_{\text{exo},j}$, la ratio $Q_{\text{end}}/Q_{\text{exo}}$ da idea de la proximidad del sistema a un comportamiento autotérmico. Así, valores de $Q_{\text{end}}/Q_{\text{exo}}$ próximos a la unidad indican que la combustión de coque en la zona de regeneración compensa energéticamente la deshidrogenación de propano, sin necesidad de aportar calor al sistema desde un foco externo (horno calefactor). Por otro lado, cuanto más alejado sea el valor de la ratio $Q_{\text{end}}/Q_{\text{exo}}$, mayor aporte energético será necesario en el sistema. Para sistemas convencionales, en los que no existe regeneración del catalizador en continuo, el valor de la ratio $Q_{\text{end}}/Q_{\text{exo}}$ tendería a infinito. Cabe resaltar que el transporte de calor entre la zona endotérmica y exotérmica del reactor (reacción y regeneración, respectivamente), se lleva a cabo mediante el desplazamiento de las partículas de catalizador en el lecho fluidizado, evitando la formación de puntos calientes localizados (como ocurriría al operar en un lecho fijo). En la Figura I.1 se muestra la representación de este valor en función de las condiciones de operación (% O_{2,regeneración}) óptimas para cada temperatura.

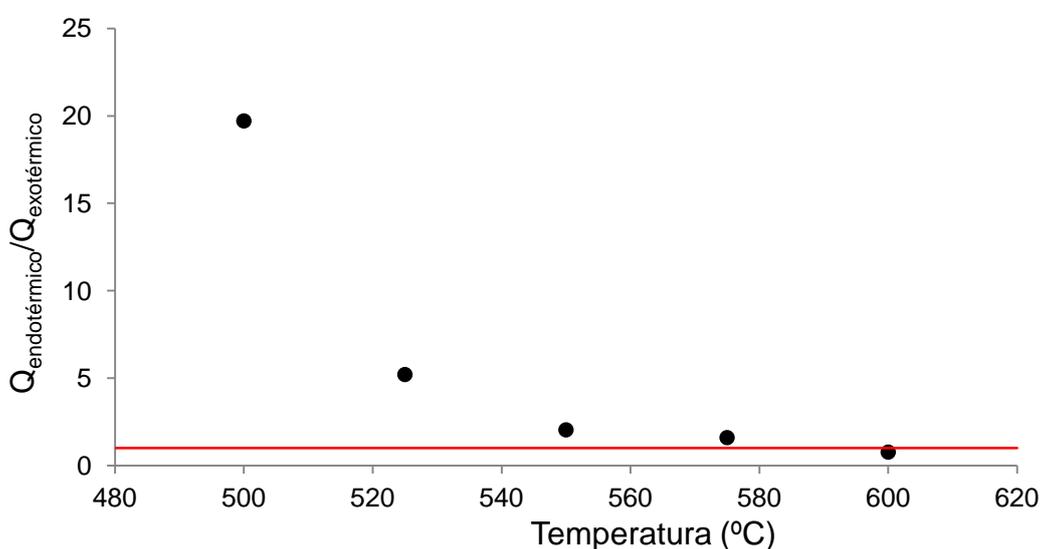


Figura I.1 Estudio de la autotermicidad del sistema de reacción en sus condiciones óptimas de operación

De la Figura I.1 se observa cómo, conforme se incrementa la temperatura de reacción, más cercano al régimen autotérmico se vuelve el sistema (la línea roja marca un valor de sistema autotérmico). Este hecho es debido a que a una mayor temperatura de reacción se produce una mayor producción de propileno por deshidrogenación de propano, por lo que hay una mayor desactivación del catalizador por coque. Para poder regenerar el catalizador hay que quemar el coque formado aumentando el caudal de oxígeno alimentado, que produce la combustión (siempre exotérmica) de la materia carbonosa, ayudando a equilibrar el balance energético del sistema.

Aún siendo un balance global muy cualitativo, se observa como el uso del RLFDZ permite un considerable ahorro energético del proceso, al aportar por sí mismo parte del calor necesario para mantener constante la temperatura de reacción, lo que se puede llegar a traducir en una importante reducción de costes de operación.

