



Tecnología, Ciencia, Educación

ISSN: 0186-6036

imiqac@sercom.com.mx

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C
México

Vizcarra Mendoza, Mario G.; Ruiz Martínez, Richard S.; García Peña, Jorge B.
Estudio experimental del comportamiento de la reacción de oxidación parcial de propileno en un
reactor de lecho fluidificado

Tecnología, Ciencia, Educación, vol. 16, núm. 1, enero-junio, 2001, pp. 5-11

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C
Monterrey, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48216102>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Estudio experimental del comportamiento de la reacción de oxidación parcial de propileno en un reactor de lecho fluidificado

Mario G. Vizcarra-Mendoza,* Richard S. Ruiz-Martínez y Jorge B. García-Peña

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Área de Ingeniería Química
Av. Michoacán y La Purísima s/n. 09340 México, D.F. Tel. (+52) 5804-4648
Fax (+52) 5804-4900. Correo electrónico mgvm@xanum.uam.mx

RESUMEN

Se hace un análisis de la reacción de oxidación parcial de propileno en un reactor de lecho fluidificado, tomando como variables de estudio la temperatura de operación del reactor, la relación velocidad superficial a velocidad mínima de fluidificación y la relación propileno: oxígeno, para dos tamaños promedio de partícula. Con el fin de racionalizar el número de experimentos, se aplica un diseño factorial 2^3 , con un total de 8 experimentos y 3 repeticiones en el punto central del dominio experimental, a fin de evaluar el error experimental. Posteriormente, aplicando el método del gradiente, en el sentido decreciente de la temperatura, se puede analizar más ampliamente el efecto de este parámetro. De los resultados obtenidos se puede constatar que, en general, los niveles alcanzados de conversión son relativamente bajos y, en cambio, los de selectividad son muy elevados. En el conjunto de resultados referidos al tamaño de partícula mayor, existe incertidumbre en las mediciones experimentales, mientras que para las partículas de menor tamaño los resultados son más confiables.

Palabras clave: Oxidación parcial, propileno, fluidificación, diseño factorial

Keywords: Partial oxidation, propylene, fluidization, factorial design

INTRODUCCIÓN

Indudablemente el desarrollo de los procesos catalíticos heterogéneos ha estado muy ligado a los estudios relacionados con las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos (Cullis, 1967; Carra y Forzatti, 1977). Como resultado de tales estudios, se puede citar el caso de la oxidación parcial de propileno en presencia del oxígeno del aire para la obtención de acroleína, compuesto básico en la fabricación de metionina (Kirk-Othmer, 1970). Los catalizadores más comúnmente empleados son los compuestos a base de óxidos de antimonio-estaño (Bethall y Hadley, 1963), óxidos de bismuto-molibdeno (Idol, 1959; Keulks y col., 1979), óxidos cúprico-cuproso (Hearne y Adams, 1948), etc. De esta manera se ha podido sustituir el proceso más empleado en la década de los 40 que consistía en la obtención de acroleína a partir de la condensación cruzada de formaldehído y acetaldehído (Kirk-Othmer, 1970).

La mayoría de los procesos de oxidación parcial de propileno a acroleína emplean reactores multitubulares de lecho fijo, en los cuales el catalizador se encuentra diluido con algún agente inerte para contrarrestar así el calor generado por la reacción la cual es altamente exotérmica. Una remoción ineficiente del calor generado provoca la existencia de puntos calientes en el reactor, los cuales favorecen la reacción de oxidación total y posibles degradaciones por sinterización del catalizador. Estos problemas de control de temperatura son manejados con mayor eficiencia con el uso de los reactores de lecho fluidificado. Sin embargo, los problemas relacionados con el diseño y operación de estas unidades han restringido en buena medida su uso en la

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

En el presente trabajo se estudia la oxidación parcial de propileno a acroleína en un reactor de lecho fluidificado operado en forma discontinua. Empleando dos tamaños promedio de partícula de catalizador industrial a base de óxidos de antimonio y estaño, se estudia la dependencia existente de la conversión total de propileno y selectividad de acroleína con respecto a la temperatura de operación del reactor, la velocidad superficial del gas y la relación en volumen propileno/oxígeno alimentada. Dados los riesgos de desactivación del catalizador, se recurrió a un diseño factorial 2^3 de experiencias para el desarrollo de la parte experimental y luego, empleando el método del gradiente, se analizó la superficie de respuesta con el fin de optimar la conversión y selectividad.

EXPERIMENTACIÓN

En la Figura 1 se representa el sistema experimental utilizado en este trabajo. La parte más importante la constituye el reactor de lecho fluidificado, el cual fue construido de acero inoxidable y consta de una primera sección en la que se encuentra el lecho fluidificado,

de 0.065 m de diámetro interior por 0.20 m de longitud y una segunda sección, donde se localiza la fase diluida del lecho y que tiene como dimensiones 0.11 m de diámetro por 0.10 m de largo, su función es la de servir como un desacelerador de las partículas que pudieran ser arrastradas por el gas. El distribuidor, localizado en la parte inferior de la primera sección, consiste en una placa perforada de acero inoxidable de 0.015 m de espesor y con perforaciones en arreglo triangular de 0.001 m de diámetro y distancia entre los mismos de 0.05 m (% de área libre menor a 10). El reactor se encuentra sumergido en un baño de arena fluidificada de temperatura constante, construido de acero al carbón de 0.20 m de diámetro interior por 0.040 m de largo, el cual puede trabajar hasta 500°C. La fuente de calentamiento consiste de 4 resistencias en forma de "U" de 500 watts cada una, conectadas en circuito serie-paralelo, las cuales están conectadas a un sistema de control de temperatura. Todo el sistema de calentamiento (para mantener la temperatura constante) está aislado con tela de asbesto y lana de vidrio para así minimizar las pérdidas de calor al exterior.

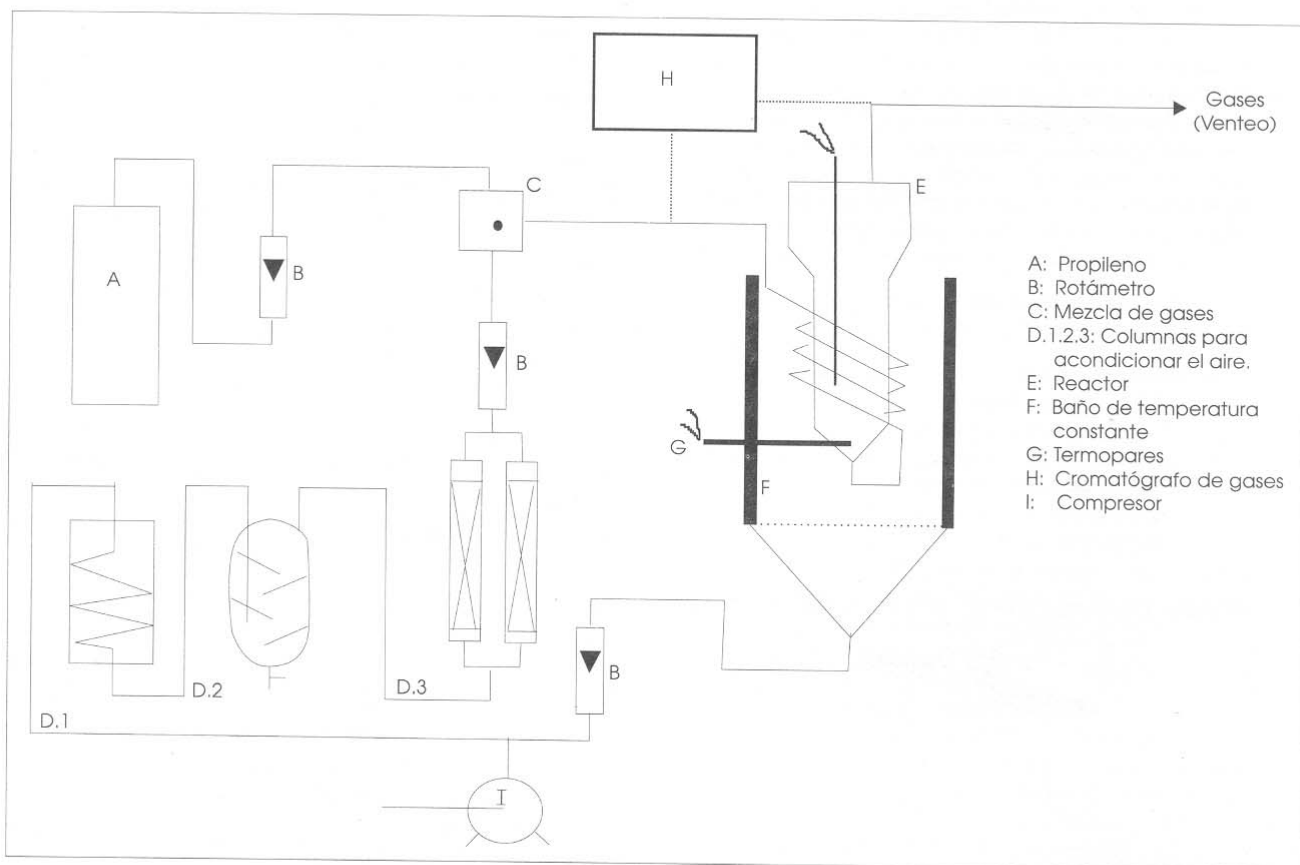


Figura 1. Equipo experimental utilizado para la oxidación parcial de propileno a acroleína.

Con el fin de medir la temperatura en diferentes puntos del reactor, se han instalado tres termopares, uno en la parte inferior del reactor para medir la temperatura de alimentación de los gases, otro, localizado en el lecho fluidificado, para medir la temperatura del mismo y, finalmente, otro en la sección de desaceleración de partículas que permite controlar la temperatura de salida de gases.

Los gases alimentados consisten en aire, proveniente del ambiente circundante y suministrado al sistema por medio de un compresor, el cual es pasado a una zona de purificación y deshumidificación antes de llegar al mezclador. El otro gas es el propileno, proporcionado por la Refinería de Tula, Pemex, México, el cual tiene una pureza de 93% y como tal es enviado al mezclador de gases.

Después del reactor, los gases son enviados a la atmósfera y una pequeña derivación de la línea conduce parte de los gases al cromatógrafo de conductividad térmica que se tiene instalado "en línea". Mayores especificaciones del equipo y métodos de análisis empleados se presentan en otra publicación (Ruíz-Martínez, 1985).

El catalizador empleado en los experimentos, es un compuesto másico de óxidos de antimonio y estaño al cual se le fijaron dos tamaños promedio de partícula ya que su presentación comercial es en forma cilíndrica (4 x 4 mm). En la Tabla 1 se presentan algunas de las principales características físicas del catalizador que se fluidificó, así como también, a manera de referencia, las correspondientes al agente inerte (cerámica) empleado como diluyente del lecho fluidificado.

Tabla 1.
Propiedades físicas del catalizador y diluyente

Propiedad física	Catalizador		Diluyente
	$dp_1 = 0.35 \text{ mm}$	$dp_2 = 0.24 \text{ mm}$	$dp = 0.35 \text{ mm}$
$\rho_b \text{ (g/cm}^3\text{)}$	2.10	2.30	1.48
$\rho_a \text{ (g/cm}^3\text{)}$	3.50	3.50	2.80
ϵ_m	0.40	0.35	0.47
ϵ_{mf}	0.44	0.47	0.52
$U_{mf} \text{ (cm/s)}$	13.49		15.85

EXPERIENCIAS PRELIMINARES

Con el fin de establecer las condiciones experimentales que sirvieran de base para la realización de este trabajo, se tuvieron que diseñar algunas experiencias preliminares, las cuales se realizaron con el fin de determinar

Básicamente el estudio del comportamiento hidrodinámico del lecho fluidificado comprende por un lado, el acondicionamiento mecánico del catalizador y del diluyente y, por el otro, la determinación de la velocidad mínima de fluidificación en función de la temperatura.

El acondicionamiento mecánico del catalizador y diluyente consistió en moler, tamizar y someter a condiciones drásticas de fluidificación a ambos sólidos por separado.

Otra serie de experiencias se orientó a determinar las velocidades mínimas de fluidificación del catalizador y del diluyente a temperatura ambiente. Este parámetro sirvió de referencia para predecir si era factible o no alcanzar un buen grado de mezclado entre los dos sólidos. Aunque no se evaluó el grado de mezclado por técnicas experimentales específicas, visualmente, con el empleo de una columna de vidrio, se pudo constatar que ambos sólidos mostraban una mezcla homogénea, lo que se comprobó con la ausencia del fenómeno de elutriación (del latín *elutriare*, arrastrar hacia arriba). Una vez caracterizados físicamente los sólidos, éstos se mezclaron en una proporción en volumen de 7 partes de diluyente por 3 de catalizador, para cada tamaño promedio de partícula. De esta manera quedaron constituidos los lechos fluidificados empleados en este estudio y a los que, posteriormente, se les determinaron las velocidades mínimas de fluidificación en función de la temperatura.

Respecto a la reacción química, se tuvo cuidado de corroborar que efectivamente no había reacción química en ausencia de catalizador y que durante el tiempo que durara la reacción no se presentara de manera apreciable, la desactivación del catalizador. Pruebas preliminares, en ausencia de catalizador, demostraron la no existencia de reacción en fase homogénea. En cuanto a la probable desactivación del catalizador, con el objeto de llevar a cabo las reacciones con un sistema en estado catalítico estable, éste se sometió a un período de desactivación inicial de 24 horas, durante el cual el lecho se mantuvo fluidificado a una velocidad del gas igual a 3 veces la mínima, con una relación propileno-oxígeno de 0.5 y una temperatura inicial del lecho de 400°C. Otros estudios (Ruíz-Martínez, 1985) han demostrado que este catalizador tiene un período de actividad constante de más de 80 horas de operación continua. Finalmente y con la intención de minimizar aún más la correlación entre los cambios catalíticos y la selección de los niveles experimentales, se alteró aleatoriamente el orden en que fueron

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Velocidad mínima de fluidificación

Quizá el parámetro más importante relacionado con los lechos fluidificados, es la velocidad mínima de fluidificación. Experimentalmente se encontró, como era de esperarse (Kunii y Levenspiel, 1991), que existe una fuerte dependencia de este parámetro con el tamaño de partícula y la temperatura. Como este estudio se realizó a temperaturas elevadas, se determinó la velocidad mínima de fluidificación para cada tamaño promedio de partícula en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Figura 2.

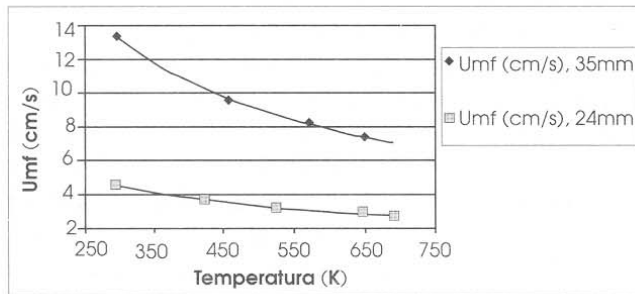


Figura 2. Efecto de la temperatura y del tamaño de partícula sobre la velocidad mínima de fluidificación

Analizando la figura, se puede notar que un aumento en la temperatura del lecho fluidificado, se traduce en una disminución de la velocidad mínima de fluidificación lo cual se explica debido a que esta variación en la temperatura aumenta la viscosidad del fluido (Kunii y Levenspiel, 1991). Por otro lado, es evidente el efecto de la disminución del tamaño de partícula sobre la velocidad mínima de fluidificación, la cual hace que ésta disminuya de manera sensible.

Con el fin de correlacionar los datos experimentales obtenidos, se propone la siguiente ecuación empírica, que resume la relación entre la velocidad mínima de fluidificación, la temperatura y el tamaño promedio de partícula:

$$U_{mf} = cT^m dp^n \quad (1)$$

Un análisis de regresión lineal permitió evaluar las constantes c , m y n , quedando la ecuación anterior como sigue:

$$U_{mf} = 0.931T^{-0.67} dp^{2.65} \quad (2)$$

$$0.24 < dp < 0.35$$

PLANIFICACIÓN FACTORIAL 2³

Para el desarrollo del trabajo experimental con el reactor de lecho fluidificado, se consideró que la conversión de propileno y la selectividad a acroleína eran funciones de las siguientes variables independientes: 1) Temperatura de reacción; 2) Relación molar propileno/oxígeno en la corriente de alimentación al reactor, P/O y 3) Relación velocidad superficial/velocidad mínima de fluidificación del gas.

La planificación factorial 2³ fija dos niveles, uno superior y uno inferior para cada una de las variables independientes elegidas: x_i^+ y x_i^- , respectivamente. Esto significa que se pueden efectuar 8 combinaciones que corresponden a la vez, al número de puntos experimentales.

Para facilitar la explotación de resultados, se definen las variables reducidas x_i de la siguiente manera:

$$x_i = \frac{x_i - x_{m,i}}{\Delta x_i} \quad (3)$$

$$x_{m,i} = \frac{x_i^+ + x_i^-}{2}$$

$$\Delta x_i = \frac{x_i^+ - x_i^-}{2}$$

Estas variables se pueden relacionar a través de un polinomio lineal de la forma:

Para conversión:

$$Z = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3 + a_{13}x_1x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (4)$$

Para selectividad:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (5)$$

De esta manera, las 8 experiencias fijadas por la planificación factorial permitieron evaluar los coeficientes de las ecuaciones polinomiales. Con el fin de evaluar el error experimental, se realizaron 3 experiencias en el punto central del dominio experimental suponiendo con ello que la varianza del error es independiente del nivel de las variables. En la Tabla 2 se presentan los resultados experimentales, aplicando la planificación factorial de experiencias a cada tiempo

Un análisis de regresión lineal aplicado a las ecuaciones polinomiales para el cálculo de Z e Y, tomando en cuenta los resultados reportados en la Tabla 2, permite la evaluación de los coeficientes correspondientes. Los valores así obtenidos, son presentados en la Tabla 3.

ción. Efectivamente, para estos casos la incertidumbre en el análisis cromatográfico fue tan grande, que resultaría muy arriesgado tratar de llegar a algún tipo de conclusiones. Sin embargo es notorio comprobar la influencia importante de la temperatura, lo cual se ve re-

Tabla 2.

Resultados obtenidos con la planificación factorial 2³ de experiencias para dos tamaños promedio de partícula

Variables independientes			Notación de Yates			dp ₁ = 0.35 mm		dp ₂ = 0.24 mm	
T (°C)	U/U _{mf}	P/O	x ₁	x ₂	x ₃	Z(%)	Y(%)	Z(%)	Y(%)
380	3.5	1.5	-1	-1	-1	5.40	-	12.0	38.3
420	3.5	1.5	+1	-1	-1	6.50	92.0	17.0	97.4
380	3.5	1.5	-1	+1	-1	0.20	-	8.0	98.8
420	3.5	1.5	+1	+1	-1	6.20	93.0	15.0	98.3
380	3.5	2.5	-1	-1	+1	0.19	-	10.0	98.5
420	3.5	2.5	+1	-1	+1	7.50	94.0	12.0	96.5
380	3.5	2.5	-1	+1	+1	0.15	-	7.5	98.8
420	3.5	2.5	+1	+1	+1	5.40	95.0	9.0	96.7
400	4.5	2.0	0	0	0	4.90	94.0	16.0	99.0
400	4.5	2.0	0	0	0	6.10	95.0	12.0	98.0
400	4.5	2.0	0	0	0	5.90	95.0	14.0	98.7

$$Z = \text{Propileno reaccionado/Propileno alimentado. } x_1 = \frac{T - 400}{20}; x_2 = \frac{U/U_{mf} - 4.5}{1.0}$$

$$Y = \text{Acroleína producida/Propileno reaccionado. } x_1 = \frac{P/O - 2.0}{0.5}$$

Tabla 3.

Valores de los coeficientes de los modelos lineales ajustados a conversiones y selectividades

dp ₁ = 0.35 mm		dp ₂ = 0.24 mm	
a ₀ = -	b ₀ = 59.8	a ₀ = 12.0	b ₀ = 98.0
a ₁ = -	b ₁ = 46.8	a ₁ = 1.94	b ₁ = -0.69
a ₂ = -	b ₂ = 0.3	a ₂ = -1.44	b ₂ = 0.24
a ₃ = -	b ₃ = 0.5	a ₃ = -1.69	b ₃ = -0.29
a ₁₂ = -	b ₁₂ = 0.3	a ₁₂ = 0.19	b ₁₂ = -0.04
a ₁₃ = -	b ₁₃ = 0.5	a ₁₃ = -1.06	b ₁₃ = -0.34
a ₂₃ = -	b ₂₃ = 0.0	a ₂₃ = 0.06	b ₂₃ = -0.11
a ₁₂₃ = -	b ₁₂₃ = 0.0	a ₁₂₃ = -0.31	b ₁₂₃ = -0.06

-No se obtuvieron datos

Analizando los resultados presentados en las dos últimas tablas, se puede notar la poca confiabilidad en los resultados obtenidos con el tamaño de partícula de 0.35 mm, sobre todo en los correspondientes al menor nivel de temperatura, donde la conversión siempre es menor al 0.20%, dificultando por lo tanto el detectar

flejado en el valor relativamente alto del coeficiente polinomial correspondiente.

En cambio, en el caso del tamaño de partícula de 0.24 mm, el análisis cromatográfico de los gases es más confiable debido a que en todos los casos, las conversiones que se alcanzan son mayores al 80%. No obstante,

traduce en un aumento en la conversión de propileno y en una ligera disminución en la selectividad.

El aumento en la conversión se explica por la dependencia exponencial de la tasa de reacción con la temperatura y, en cambio, la disminución en la selectividad, dado que este sistema de reacciones está en paralelo y la energía de activación de la reacción secundaria es mayor que la de la reacción principal. El aumento en la temperatura favorece la reacción de oxidación total sobre la que conduce a la formación de acroleína. En menor proporción, a juzgar por los valores de los coeficientes correspondientes, un aumento en las relaciones U/U_{mf} y P/O , disminuye la conversión y la selectividad se ve favorecida por la relación U/U_{mf} y, en cambio, disminuye con la relación P/O . Por último, se puede notar que la conversión más alta, 17%, se obtuvo a menor relación P/O , menor relación U/U_{mf} y mayor temperatura.

Tomando en cuenta que los resultados más confiables se obtuvieron para el tamaño de partícula de 0.24 mm, el siguiente paso tomado en la búsqueda de condiciones óptimas de operación, fue el moverse experimentalmente en la dirección del gradiente correspondiente al modelo recién ajustado.

De acuerdo con el modelo, se espera aumentar la selectividad a acroleína moviéndose en la dirección del gradiente y en sentido decreciente de la temperatura. De esta manera, a una temperatura de 360°C, se obtuvo una selectividad de 99.3% lo cual, para fines prácticos, se puede considerar un óptimo, aunque tal selectividad no corresponde a la mejor conversión que, en este caso, corresponde al 9%.

Analizando los resultados de la Tabla 2, se puede afirmar que mientras las selectividades se mantienen en un alto nivel, las conversiones por el contrario, presentan fuertes variaciones. Tomando en cuenta esto, se puede pensar que pudiera existir un óptimo en la conversión que tuviera asociada una muy buena selectividad.

Por lo tanto, con el modelo polinomial ajustado a conversiones y aplicando el método del gradiente, se puede obtener un aumento en la conversión al aumentar la temperatura, manteniéndose constante la selectividad, tal y como se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4.

Datos experimentales correspondientes a puntos en la dirección del gradiente dado por el modelo ajustado a conversiones, $dp = 0.24$ mm

T (°C)	U/U_{mf}	P/O	Z (%)	Y (%)
430	3.40	1.35	16.3	96

La experimentación en tal dirección no pudo continuar, porque implicaba velocidades de fluidificación que no permitían la disipación adecuada del calor generado por la reacción. Desde el punto de vista de optimación, esta situación correspondía a optimar un proceso con restricciones en el intervalo de variación de las variables independientes y resultó que, precisamente, se llega al límite de variación de una de esas variables (U/U_{mf}).

Para un caso como éste, lo indicado hubiera sido haber mantenido constante, en su valor límite, la variable restringida y haber continuado con la optimación variando las otras variables independientes. Sin embargo, la experiencia adquirida sobre el comportamiento del sistema, bajo el intervalo de variación de las variables en estudio, llevó a descartar la posibilidad de mejorar en forma significativa las conversiones alcanzadas variando únicamente la temperatura y la relación P/O .

Por último, regresando a los datos experimentales presentados en la Tabla 3 si, como quedó demostrado, en este dominio experimental, la variable más importante es la temperatura, se puede relacionar la conversión de propileno y la selectividad a acroleína con esa variable, como se presenta en la Figura 3. Analizando la figura, se puede corroborar que el aumento de la temperatura se traduce en una ligera tendencia a que aumente la conversión y a que disminuya la selectividad.

CONCLUSIONES

La disminución en el tamaño promedio de partícula conduce a un aumento sensible en la conversión, lo cual puede explicarse porque aumenta el tiempo de contacto del gas en el lecho fluidificado.

El mecanismo de reacciones paralelas satisface la evidencia experimental en la que una disminución en la temperatura favorece la selectividad a acroleína.

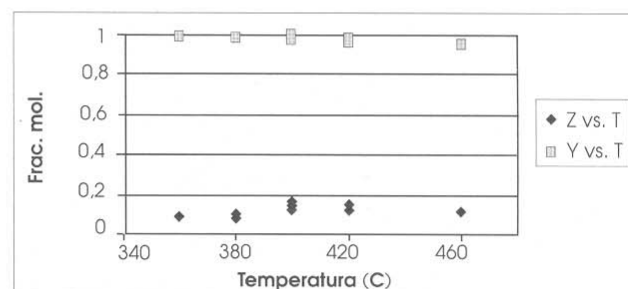


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre la conver-

NOMENCLATURA

c	constante empírica
dp	diámetro promedio de partícula, mm
m,n	constantes empíricas
P/O	relación propileno/oxígeno
T	temperatura de operación del reactor, °C
U	velocidad superficial del gas, cm s ⁻¹
U _{mf}	velocidad mínima de fluidificación, cm s ⁻¹
x _i	variable codificada
Y	selectividad a acroleína
Z	conversión total de propileno
ρ _a	densidad aparente del sólido, g cm ⁻³
ρ _b	densidad empacada del sólido, g cm ⁻³
ε _m	fracción vacía del lecho empacado, adimensional
ε _{mf}	fracción vacía del lecho fluidificado, adimensional

BIBLIOGRAFÍA

- Bethall, T. y Hadley, D.T. 1963. U.S. Patent 3094565. Washington, DC, EEUUA.
- Carra, S. y Forzatti, P. 1977. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 15(1):1-52.
- Cullis, F. 1967. *Ind. Eng. Chem.*, 59(12):12.
- Ferrat, G. 1980. Presentado en la XX Convención Nacional IMIQ - AIChE, Acapulco, México.
- Hearne, G.W. y Adams, M.L. 1948. U.S. Patent 2451485. Washington, DC, EEUUA.
- Idol, J.D. 1959. U.S. Patent 2904580. Washington, DC, EEUUA.
- Keulks, G.W., Krenske, L.D. y Notermann, T.M. 1979. *Adv. Cat.*, 57:183-225.
- Kirk-Othmer. 1970. Enciclopedia Técnica. Vol. 1, pp. 255-270. Ciudad, país de edición.
- Kunii, D. y Levenspiel, O. 1991. *Fluidization Engineering*. 2^a Ed. Butterworth-Heinemann. Ciudad, país de edición.
- Ruiz-Martínez, R.S. 1985. Aportación al estudio de la oxidación parcial de propileno a acroleína en un reactor de lecho fluidificado. Tesis de maestría, UAM-I. México D.F. México.