

Simulación de un reactor de membrana catalítica con operación *flow-through* para la hidrogenación selectiva de un corte C₄

García Colli, Germán^{1,2*}; Alves, Javier A.^{1,2} Martínez, Osvaldo M.^{1,2} Barreto, Guillermo F.^{1,2}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNLP), CP1900, La Plata, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco" (CINDECA) CCT-La Plata-CONICET- UNLP, calle 47 No. 257, CP 1900, La Plata, Argentina.

e-mail: germangarciacolli@gmail.com

Palabras Claves: hidrogenación selectiva, 1-buteno, reactor de membrana catalítica, operación *flow-through*

Resumen

En el proceso industrial de hidrogenación selectiva de un corte C₄ para obtener 1-buteno de alta pureza la resistencia a la transferencia de materia intrapartícula deteriora la selectividad del sistema con una pérdida significativa de 1-buteno. Una alternativa de interés para evitar este inconveniente es el empleo de reactores de membrana catalítica operando en modo *flow-through* (FTCMR).

Se ha desarrollado un modelo matemático de un FTCMR, concibiéndolo con la posibilidad de un sistema en etapas, combinando la saturación de la corriente C₄ con hidrógeno y la reacción en los poros de la membrana, de tal forma que en ésta solo circula una corriente líquida. El modelo incluye el sistema de 10 reacciones ocurrentes cuando se desea eliminar como impurezas 1-buteno y 1,3-butadieno.

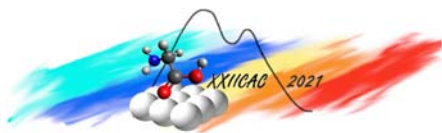
Los resultados obtenidos para las condiciones típicas de un proceso industrial de hidrogenación selectiva de un corte C₄ demuestran la posibilidad de alcanzar los contenidos requeridos de impurezas con bajas pérdidas de 1-buteno. El modelo permite analizar el impacto de variables de diseño y se muestra como una herramienta útil para explorar el empleo de este tipo de reactores ante modificaciones de condiciones operativas.

Abstract

In the industrial process of selective hydrogenation of a C₄ cut to obtain high purity 1-butene, reactions proceed under strong diffusion limitations inside the active shell of the catalyst particles, causing significant losses of 1-Butene. An interesting way to avoid this drawback is the employment of a catalytic membrane reactor operating in flow-through mode (FTCMR).

A mathematical model of an FTCMR has been developed. It was conceived as a system in stages, combining the saturation of the C₄ cut with hydrogen and the reaction in the pores of the membrane. Thus, only liquid flow circulates in the pores of the membrane. The model includes a system of ten reactions, which occur when the impurities to eliminate are 1-butyne and 1,3-butadiene.

The results obtained for the typical conditions of an industrial process of selective hydrogenation of a C₄ cut show the possibility of reaching the required impurity contents minimizing the losses of 1-butene. The model was employed to analyze the impact of design variables. Also, it will be a useful tool to explore the use of this type of reactors under different operating conditions.



Introducción

La purificación de cortes ricos en C4's para la obtención industrial de 1-buteno (1BE) de alta pureza conducente a la eliminación de las impurezas, dienos y acetilénicos, se realiza mediante la hidrogenación selectiva empleando catalizadores de Pd. En la utilización del 1BE como comonomero, en la fabricación de polietileno lineal de baja densidad, se requiere que dichas impurezas sean reducidas a valores de entre 10 y 20 ppm, lo que conlleva la necesidad de un proceso con alta selectividad, de modo de reducir las pérdidas de 1BE por isomerización o hidrogenación.

El proceso de purificación industrial se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo con la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno fluyendo en cocorriente descendente o ascendente. Las temperaturas de operación van desde niveles ambientales hasta alrededor de 50-60 °C. Presiones entre 8 y 20 bar permiten mantener los hidrocarburos en fase líquida. Concentraciones típicas de 1,3-butadieno (BD) y 1-butino (BY) en estos cortes son de alrededor del 1% molar [1].

Los catalizadores comerciales son fabricados por impregnación de una fina capa externa de material activo sobre alúmina (*egg shell*). Si bien son intrínsecamente selectivos [2], se ha verificado [3] que existen fuertes resistencias difusionales en la capa activa, provocando que la selectividad observada sea significativamente menor a la intrínseca, lo que conduce a que la operación en las plantas industriales muestre pérdidas de 1BE, que pueden alcanzar hasta el 30-40 %.

Teniendo en cuenta la problemática de este proceso se debe buscar un sistema alternativo que permita eliminar, o al menos minimizar, el impacto negativo de los problemas de transporte. En este sentido, el empleo de membranas catalíticas constituye una promisorio alternativa, en particular en la modalidad denominada *flow through catalytic membrane reactor* (FTCMR). En la concepción de esta aplicación, la totalidad de la corriente de reactivos es forzada a fluir a través de los poros de la membrana. En particular para el sistema de hidrogenación selectiva, utilizando la eliminación de BY como reacción test, se ha verificado experimentalmente la factibilidad de obtener un FTCMR con actividades y selectividades equivalentes a los valores intrínsecos de los catalizadores comerciales [4].

En este contexto, el objetivo de esta contribución es presentar un modelo de un FTCMR aplicable a la hidrogenación selectiva de un corte C4 contaminado con dienos y acetilénicos, BD y BY, destinado a la obtención de 1BE de alta pureza. El FTCMR propuesto está conformado por membranas de alúmina impregnadas con Pd y opera en las condiciones típicas de un proceso industrial. La resolución del modelo, luego de imponer requerimientos típicos de un proceso industrial, conduce a una configuración que permite alcanzar los objetivos del proceso y analizar el impacto de diferentes condiciones operativas y de diseño.

Sistema de estudio y condiciones del Caso Base

El proceso considerado para el estudio es la hidrogenación selectiva de un corte C4, siendo el objetivo del mismo la obtención de 1BE de alta pureza. Se tomarán las condiciones típicas del proceso industrial, donde las impurezas a eliminar son BD y BY. Se definen condiciones operativas de un "Caso Base" tomadas de Bressa [5], quien reporta datos de un reactor industrial en operación. Este reactor es un lecho fijo con flujo bifásico descendente, siendo las condiciones operativas: 1100 kPa y 44°C de presión y temperatura, un caudal de 4,3 kg/s con una concentración de impurezas de 0,30% de BY y 0,70% de BD. El contenido de BE es 21 %, mientras que los otros componentes son tBE (36%), cBE (13%) y BA (29%). La cantidad tolerada de impurezas en la corriente de salida es de 10 ppm. El esquema de diez reacciones se presenta en la Figura 1, donde cBE representa al cis 2-buteno, tBE representa al trans 2-buteno y BA al butano.

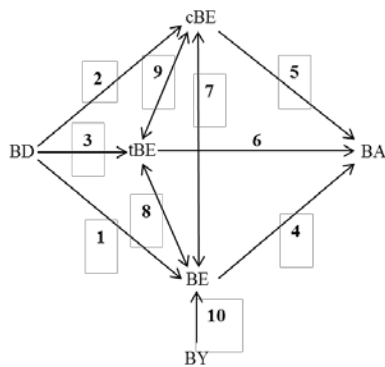


Figura 1: esquema de reacciones ocurrientes en la purificación del corte C4

Las expresiones y parámetros cinéticos a utilizar en la simulación han sido reportados en [3]. Si bien dicha información surge de la regresión de estudios cinéticos realizados sobre un catalizador comercial, García Colli y col. [4] mostraron que la misma expresión cinética es aplicable para la hidrogenación de BY en un reactor de membrana y sobre el catalizador comercial empleado por Alves [3]. En consecuencia, es perfectamente aplicable extender esta similitud a las diez reacciones involucradas en el esquema de la Figura 1.

Modelado y resolución

En el proceso industrial de hidrogenación selectiva se alimentan en cocorriente la corriente de hidrocarburos y la de H_2 . En este sistema la fase vapor actúa como una fuente permanente de H_2 a efectos de saturar la corriente de hidrocarburos a medida que se avanza en el reactor y se consume el H_2 . En cambio, en los poros de la membrana se concibe solo la circulación de la corriente de hidrocarburos, que en su ingreso al poro se asume saturada con H_2 . Esta condición requiere concebir la posibilidad de etapas sucesivas de saturación con H_2 y reacción en la membrana catalítica. La cantidad de etapas de saturación y reacción es una resultante de los cálculos luego de definir condiciones de trabajo, por lo que no se define *a priori*, y está, por supuesto, fuertemente vinculada a la presión total de operación que afectará directamente la concentración de H_2 en la solución de hidrocarburos. En la continuidad del planteo se asumirá la factibilidad de alcanzar la saturación de la corriente de hidrocarburos con H_2 y se enfatizará en el modelado del flujo en los poros de la membrana.

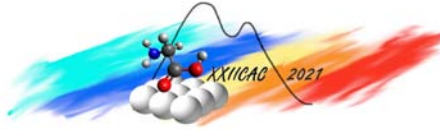
Para la simulación del flujo en la membrana se siguió la formulación de Kerkhof [6], quien plantea balances de cantidad de movimiento para las especies individuales dentro de una matriz porosa, por lo que se obtienen n ecuaciones de momento para las n especies presentes en la mezcla. El desarrollo completo se encuentra en García Colli [7]. Por razones de espacio solo se presentarán las características esenciales del modelo. Teniendo en cuenta los relativamente grandes valores del diámetro de poros d_p en una membrana macroporosa con flujo convectivo, el hecho de que el H_2 se encuentra diluido y asumiendo una única difusividad entre las especies C4s, la formulación de Kerkhof puede conducir a que los flujos resulten expresados de manera convencional, adicionando un aporte convectivo y el difusivo en la forma de la ley de Fick. Por otra parte, por tratarse de un reactor de membrana operando en modo *flow-through*, es de esperar que el aporte convectivo sea dominante frente al difusivo. En tales condiciones es posible eliminar los términos difusivos a expensas de introducir coeficientes de transferencia modificados de acuerdo al desarrollo de Balakotaiah [8]. De esta forma, los balances por componente resultan:

$$-\frac{4}{d_p} k_{mH_2}^* (x_{H_2} - \chi_{H_2}) = \frac{dx_{H_2}}{d\theta} \quad (1)$$

$$-\frac{4}{d_p} k_{mHC}^* (x_i - \chi_i) = \frac{dx_i}{d\theta} \quad i=BY, BD, BE, tBE, cBE, BA \quad (2)$$

donde $\theta = z/u$ es el tiempo de residencia a una distancia z y los coeficientes de transferencia modificados, k_m^* , se expresan como:

$$\frac{1}{k_{mi}^*} = \frac{1}{k_{mi}} + f \frac{1}{k_{mi}^{corr}}; \quad k_{mi}^{corr} = \frac{u^2 d_p}{4D_i} \quad (3)$$



Por su parte, la transferencia de materia de cada componente se vincula con las expresiones cinéticas de las diez reacciones presentadas en la Fig. 1 como:

$$\frac{4}{d_p} \varepsilon k_{mi}^* c_t (x_i - \chi_i) = \sum_{j=1}^{10} \alpha_{ji} r_j \quad (4)$$

Las expresiones cinéticas r_j se encuentran en [3] y se expresan en función de las χ_i .

Para el planteo del balance de energía, y teniendo en cuenta que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas y ocurren sobre la superficie del catalizador, se asume que la temperatura del mismo puede diferir de la del fluido que atraviesa la membrana. Para el modelado de la transferencia de calor se considera además que la conductividad de la alúmina, que compone la membrana, es lo suficientemente alta como para que la temperatura T_w de la membrana sea uniforme, suposición que se encuentra en línea con los resultados obtenidos por Westermann y col. [9]. Teniendo en cuenta las suposiciones empleadas en los balances de materia, el balance de energía resulta:

$$-\frac{4}{d_p} h^* (T - T^w) = C_p \frac{dT}{d\theta} \quad (5)$$

donde h^* es un coeficiente de transferencia de calor modificado equivalente a k_m^* .

Resta plantear un balance de calor en la membrana para determinar T^w . En estado estacionario el calor generado por reacciones químicas (q_r) debe eliminarse por el intercambio con la corriente de fluido (q_l) y por el intercambio con el fluido que se encuentra en el exterior, sobre ambas caras de la membrana. Este último aporte se puede despreciar [7]. A su vez, el calor recibido por la corriente en los poros debe ser igual a la cantidad transportada convectivamente fuera de la misma (q_c) que se relaciona directamente con el salto térmico del fluido entre la entrada y la salida de la membrana. En consecuencia, se llega a que $q_r = q_l = q_c$. Al realizar el planteo de los mismos, y luego de un breve desarrollo [7] se llega a:

$$T^w = T^e + \frac{T^s - T^e}{1 - e^{-4\theta^s h^*/(d_p C_p)}} ; \quad T^s = T^e + \left(\frac{c_t}{C_p} \right) \sum_{g=1}^{LI} (x_g^e - x_g^s) \Delta H_g \quad (6 a, b)$$

Definidas las propiedades de la corriente a la entrada de los poros (supraíndice e) y fijado un criterio sobre las condiciones de salida (supraíndice s), se requiere un procedimiento iterativo para evaluar θ^s y T^w .

Para completar el modelo del FTCMR se debe incluir la evaluación de la pérdida de carga. El desarrollo de las expresiones, asumiendo que los poros son cilíndricos y rectos, fue presentado en [7].

Determinación del número de etapas

El procedimiento de cálculo se inicia con una primera etapa alimentada con la corriente de proceso con la composición, presión y temperatura de ingreso, pudiendo calcularse la fracción molar de hidrógeno a partir de esas condiciones. El tiempo de residencia en la primera etapa se limita hasta alcanzar la tolerancia de impurezas o que la fracción molar de H_2 disminuya hasta un 5% del valor de entrada, siendo este valor un grado de libertad a especificar para la simulación. Si ocurre lo primero el procedimiento se detiene y se requerirá una sola etapa. Bajo la segunda alternativa, la corriente de salida recibirá una nueva inyección de H_2 para ingresar a una segunda etapa. El procedimiento se repite hasta que se alcance la tolerancia de impurezas, lo cual determinará el número de etapas M . Los valores de los tiempos de residencia θ_m de cada etapa m permiten evaluar el volumen de membrana de cada etapa, considerando el caudal molar total de la corriente de proceso.

Para llevar a cabo la resolución se requiere especificar las velocidades u_m de las membranas, $m=1, \dots, M$, lo cual se puede lograr especificando la caída de presión (ΔP) para todo el sistema. El proceso es iterativo, pero pueden utilizarse estrategias eficientes (García Colli [7]) que facilitan el cálculo. Teniendo en cuenta este requisito se fijó la pérdida de carga total en 70 kPa.

Con el caudal molar total alimentado, F_t , los valores finales u_m permiten evaluar las superficies A_m y volúmenes de membrana de cada etapa, a partir de $F_t = c_t \varepsilon_m u_m A_m$ y $V_m = A_m L$.

Resultados y discusión

Definidas las condiciones operativas, idénticas a las de un proceso industrial de hidrogenación selectiva, para la resolución del sistema se deben definir características propias de la membrana a utilizar. En primera instancia se adoptó $d_p = 1 \mu\text{m}$ y una porosidad de 0,53.

La resolución conduce, bajo las condiciones operativas del Caso Base, a la necesidad de emplear dos etapas de saturación con H_2 y reacción en la membrana catalítica. En las Figuras 2a y 2b se presentan los perfiles de concentración del BY, BD y 1BE en cada etapa. En este sistema reactivo el BY se adsorbe más fuertemente que el BD, y ambos mucho más fuertemente que el 1BE, lo que permite la hidrogenación selectiva. Esto se refleja en los perfiles de composición mostrados en las Fig. 2a y b. Por esta razón, a pesar de la menor concentración de alimentación, el BY se consume en primer lugar (prácticamente se agota en la primera etapa). El BD reacciona en parte en la primera etapa y luego, en la segunda, especialmente al haber desaparecido la competencia por sitios activos con el BY. El 1BE claramente tiene una producción neta en la primera etapa y en gran parte de la segunda etapa. Solo hacia el final de la misma, al tener el BD los menores niveles de concentración, el 1BE comienza a reaccionar en mayor medida. No obstante, al cabo del proceso, al alcanzar los niveles de impureza establecidos, se aprecia una producción neta de 1BE. De esta forma se verifica que se alcanza una excelente selectividad, lo cual es debido a la muy alta selectividad intrínseca del catalizador y a que en este sistema no existe una incidencia negativa significativa de los problemas de transporte, como se ha mencionado que sí existe en las partículas comerciales de catalizador utilizadas en los reactores de lecho relleno. Para el Caso Base el coeficiente de transferencia de calor h^* resulta elevado y la temperatura de la corriente rápidamente alcanza el valor T^w . Los saltos de temperatura finales son de 4.8 y 6.3 K respectivamente para la primera y segunda etapa.

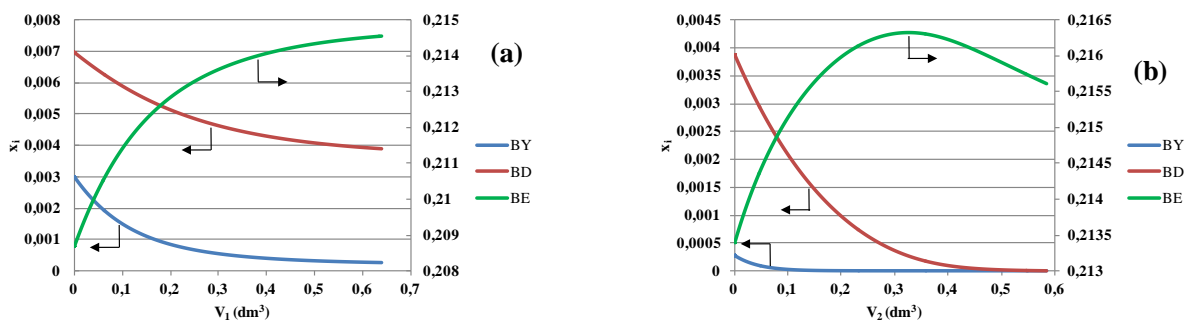
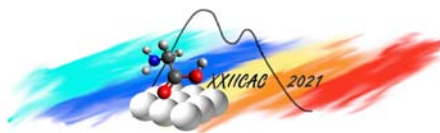


Figura 2: Variación de la composición de BY, BD y 1BE a lo largo de cada etapa de las membranas catalíticas. (a) Primera Etapa. (b) Segunda Etapa.

A partir de este Caso Base se pueden analizar modificaciones vinculadas al diseño y/o condiciones operativas. En particular, y en una primera etapa, se analizó el impacto de modificar el diámetro de poro de la membrana. En la Tabla 1 se muestran, en forma sintética, los resultados alcanzados. El impacto en el número de etapas solo se pone de manifiesto para los mayores d_p , ya que para los valores presentados en Tabla 1 siempre se requieren dos etapas salvo para $d_p = 25 \mu\text{m}$ que requiere tres etapas. El área requerida disminuye con d_p , de una manera significativa para los menores d_p , luego de manera moderada y finalmente se incrementa ligeramente para el mayor valor de d_p analizado. Un valor pequeño del área requerida resulta conveniente para el sistema a instalar. Por su parte la masa de catalizador (Pd) requerida, y por lo tanto el volumen de membrana, claramente pasan por un mínimo que se puede ubicar (dado que la variación es muy pequeña) entre 1 y 5 μm . Al aumentar d_p aumenta la resistencia (d_p/k_{mi}^*) por disminución de k_{mi} , es decir por aumento en la longitud transversal de difusión, mientras que al disminuir d_p aumenta el impacto negativo debido al mayor impacto del término que contabiliza la dispersión axial. De esta forma es posible orientar el diseño hacia



condiciones de compromiso entre la minimización del área y la masa de catalizador requeridas, teniendo en cuenta que en un rango amplio de d_p la selectividad prácticamente no varía.

Tabla 1: Impacto de la variación del diámetro de poro.

d_p (μm)	$\sum A_i$ (m^2)	$\sum V_i$ (m^3)	L (μm)	m_{Pd} (gr)	S_{BE}
0.25	8.30	0.00136	164	3.13	1.026
0.50	3.97	0.00125	314	2.87	1.027
1.00	1.97	0.00122	621	2.81	1.027
2.00	0.98	0.00122	1241	2.80	1.027
5.00	0.39	0.00123	3120	2.83	1.027
10.0	0.20	0.00129	6376	2.96	1.026
25.0	0.22	0.00157	7142	3.60	1.019

Conclusiones

Se ha presentado el desarrollo de un modelo para un reactor de membrana operando en modo *flow-through* (FTCMR) aplicado a la hidrogenación selectiva de un corte C4 destinado a la obtención de 1-buteno de alta pureza. Se utilizaron condiciones típicas de un sistema industrial. El FTCMR muestra una excelente selectividad, debido a la minimización de los problemas de transporte que afectan negativamente la misma cuando se emplean partículas en un lecho fijo.

El modelo planteado ha permitido analizar el impacto de variables de diseño, como el diámetro de poro de la membrana y será de utilidad para analizar la capacidad de operación del FTCMR ante diferentes condiciones operativas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones CONICET (PIP 0018) y UNLP (PID I226).

Referencias

- [1] M.L. Derrien; Stud. Surf. Sci. Catal., 27 (1986) 613–666.
- [2] G. García Colli, J.A. Alves, O.M. Martínez, G.F. Barreto; Chem. Eng. Process. 105 (2016) 38–45.
- [3] J.A. Alves; Tesis Doctoral, (2009) Universidad Nacional de La Plata.
- [4] G. García Colli, J.A. Alves, O.M. Martínez, G.F. Barreto; Chem. Eng. Process. 142, art 107518 (2019).
- [5] S.P. Bressa; Tesis Doctoral, (2001) Universidad Nacional de La Plata.
- [6] P.J.A.M. Kerkhof; Chemical Engineering Journal, 64 (1996) 319-443
- [7] G. García Colli; Tesis Doctoral, (2018) Universidad Nacional de La Plata.
- [8] V. Balakotaiah; Korean J. Chem. Eng., 21(2004) 318-328
- [9] T. Westermann, E. Kretzschmar, F. Pitsch, T. Melin; Chemical Engineering Journal 155 (2009) 371–379