

# MODELAJE DEL EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA FORMACIÓN DE COQUE DURANTE LA ALQUILACIÓN DE OLEFINAS CON CATALIZADORES SÓLIDOS

Karina D Álvarez<sup>1</sup>, Sylvana Derjani-Bayeh<sup>2</sup>, Roberto Galiasso T<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería Química, Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela. Email: [kalvarez@unimet.edu.ve](mailto:kalvarez@unimet.edu.ve)

<sup>2</sup>Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

**Resumen.** Las velocidades de las reacciones de alquilación con catalizadores sólidos están limitadas por la transferencia de masa fuera y dentro de las partículas, por lo que la actividad, selectividad y estabilidad dependen del tamaño del poro, tamaño de la molécula y de la fluidodinámica de la fase líquida. Se ha realizado la simulación de alquilación del isobutano con isobuteno como reactante limitante para minimizar la formación de coque. Se emplearon datos de una cinética aparente determinada experimentalmente con un catalizador de SO<sub>4</sub>Zr-Pt/MCM41 en ausencia de control difusional de masa. Se modeló un reactor trifásico tipo tanque agitado discontinuo pseudoisotérmico, en el que se alimenta hidrógeno, olefinas e isobutano en presencia de alquilato. El modelo emplea la teoría de la doble película, en donde se toman en cuenta los efectos de transferencia de masa en el líquido y en la partícula, en donde se desprecia la desactivación del catalizador. Para obtener los coeficientes de transferencia de masa externos se adoptaron correlaciones semi-empíricas, la solubilidad y la vaporización de los compuestos fueron calculadas usando un flash multicomponente, el cual a su vez utiliza la correlación de Chao Seader para el cálculo de los coeficientes de distribución en equilibrio  $K_i$ . Se evidenció que la reacción de alquilación está fuertemente limitada por la transferencia de masa dentro de la partícula sólida, se encontró un efecto de la temperatura y otro efecto de la agitación sobre la formación de coque.

**Palabras claves.** Alquilación sólida, cinética de formación de coque, difusión.

## 1. INTRODUCCION

El proceso de producción de alquilatos es el tercer proceso en importancia dentro del procesamiento de la gasolina (Corma *et al.*, 1994), dado que el alquilato tiene un excelente índice de octanos, un alto contenido de hidrógeno, una baja presión de vapor, además de estar libre de compuestos aromáticos y olefinas. El esfuerzo principal en el desarrollo de catalizadores sólidos para la alquilación, está en desarrollar un catalizador que compita con la alquilación con catalizadores líquidos en cuanto actividad, selectividad y que sea de bajo costo. Distintos tipos de catalizadores sólidos ácidos han sido usados en el proceso de alquilación, teniendo que en todos de ellos se tiene una rápida desactivación del catalizador debido a la deposición de coque (Yiong y Yufeng, 2002), acompañada por una caída de la selectividad. Esto ha sido motivo para distintos estudios (Corma *et al.*, 1994; Nivarthy *et al.*, 1998), en donde en la mayor parte de ellos, han tratado de identificar los efectos de los distintos parámetros en la actividad y selectividad de los catalizadores. Algunos de estos estudios han encontrado que la alquilación en fase líquida está fuertemente limitada por la difusión dentro de la partícula (Simpson *et al.*, 1996), la cual se ve desfavorecida por la

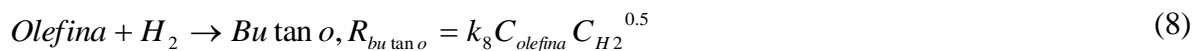
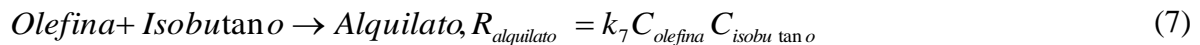
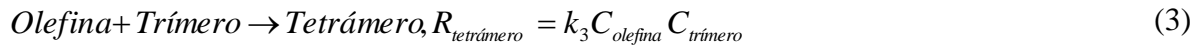
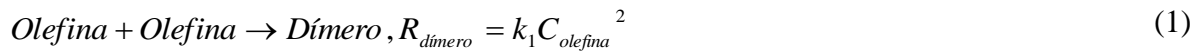
formación de productos indeseados como oligómeros, que a su vez promueven la formación de coque. En trabajos anteriores no se ha estudiado el efecto que tiene la agitación del sistema en presencia de hidrógeno y el uso de un diluyente, sobre la formación de coque. Por tal motivo la necesidad de desarrollar el presente trabajo el cual se basa en el modelaje de la transferencia de masa externa e interna en la formación de coque durante la alquilación con catalizadores sólidos usando hidrógeno y dilución.

## 2. MODELO

A continuación se expondrán las suposiciones del modelo desarrollado.

### 2.1 Cinética

Los datos cinéticos utilizados fueron obtenidos en trabajos anteriores no publicados para un catalizador tipo  $\text{SO}_4\text{Zr-Pt/MCM41}$ . Para esto se utilizó un reactor tipo tanque agitado a una presión de 10 atm y una temperatura de reacción de  $90^\circ\text{C}$ , utilizando como solvente decalina. La velocidad de agitación 300 rpm, los porcentajes vaporizados de los reactantes en el sistema se despreciaron a efectos del cálculo cinético. La cinética de alquilación se tomó como una sola reacción, en donde el isobutano reacciona con la olefina (en este caso isobuteno) para dar el alquilato (producto deseado). Para ver el efecto de la coquificación se supuso que la dimerización, la trimerización y la tetramerización son las causales de la formación del coque. La presión dentro de reactor se logra con la inyección de hidrógeno, esto con el fin de mantener los reactivos en estado líquido ya que se sabe que la reacción bajo estas condiciones es mucho más selectiva (Simpson *et al.*, 1996), al mismo tiempo que el hidrógeno controla la oligomerización de las olefinas. Las Ec. (1) a Ec. (11) reflejan la cinética de reacción utilizada en el modelo.



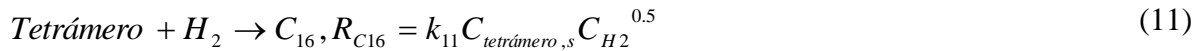
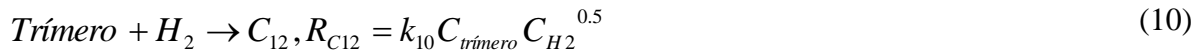


Tabla 1. Datos cinéticos para el catalizador SO<sub>4</sub>Zr-Pt/MCM41

<i>Reacción</i>	<i>Energía de activación (cal/mol)</i>	<i>Factor de frecuencia o constante preexponencial (l/gcat.min)(l/mol)<sup>n-1</sup></i>
Rdímero	12000	1.21x10 <sup>9</sup>
Rtrímero	11000	1.00x10 <sup>8</sup>
Rtetrámero	10000	3.00x10 <sup>6</sup>
R <sub>4</sub> (coque)	15000	2.00x10 <sup>8</sup>
R <sub>5</sub> (coque)	17000	6.00x10 <sup>9</sup>
R <sub>6</sub> (coque)	17000	9.00x10 <sup>9</sup>
Ralquilato	14000	1.80x10 <sup>10</sup>
Rbutano	15000	1.00x10 <sup>8</sup>
R <sub>C8</sub>	16000	7.40x10 <sup>8</sup>
R <sub>C12</sub>	17000	1.47x10 <sup>9</sup>
R <sub>C16</sub>	19000	1.47x10 <sup>11</sup>

Tabla 2. Propiedades del catalizador SO<sub>4</sub>Zr-Pt/MCM41

Superficie m <sup>2</sup> /g	187
Volumen de poros cm <sup>3</sup> /g	0.38
Tamaño de partículas m	250x10 <sup>-6</sup>
Tamaño de poros promedio Å	20
Densidad kg/l	0.98

## 2.2 Modelo del reactor, correlaciones empleadas

En el medio de reacción están presentes tres fases, una líquida en equilibrio con una fase gaseosa y una fase sólida en suspensión compuesta por el catalizador, por esta razón el modelo a emplear fue un reactor tipo *slurry* agitado mecánicamente. El tipo de reactor, así como la relación liquido/gas empleada en el diseño son análogas a las de un trabajo experimental el cual se encuentra en desarrollo. El reactor tipo *slurry* es el más recomendado cuando se tienen sistemas con fuerte control a la transferencia de masa interna y externa a la partícula sólida, además de que la concentración de olefinas en el medio de reacción deben ser muy baja para

prevenir la formación de coque (Ketikidis *et al.*, 1999). Para el modelaje se supone que: las partículas se suspenden de forma homogénea, sistema isotérmico, la resistencia a la transferencia de masa en el gas es despreciable, se desprecia la desactivación del catalizador.

**Modelo empleado para la transferencia de masa externa a la partícula.** Se tiene un sistema en equilibrio líquido-vapor, los reactantes deben disolverse primero en el líquido, a continuación estos deben difundirse hacia la película del catalizador donde finalmente se da a lugar la reacción, como modelo se utilizará la teoría de la doble película (Levenspiel, 1986).

Esta teoría supone que la velocidad con la cual A va del gas al líquido es la misma velocidad con la cual va del líquido al sólido y a su vez es la misma velocidad con la cual reacciona sobre la superficie sólida. Para el isobutano se tienen las Ecs.12, 13 y 14.

Transferencia de masa en la película de líquido:

$$-R_{isob} = k_{isob,l} a_i (C_{isob,i} - C_{isob,l}) \quad (12)$$

Transferencia de masa en la película líquido-sólida:

$$-R_{isob} = k_{isob,s} a_c (C_{isob,l} - C_{isob,s}) \quad (13)$$

Reacción química sobre la superficie, consumo neto del isobutano:

$$-R_{isob} = k_7 C_{olef,s} C_{isob,s} \eta_7 (C_{olef,s}, D_{iso}) - k_8 C_{olef,s} C_{H2,s}^{0.5} \eta_8 (C_{H2,s}, D_{olef}) \quad (14)$$

Sumando cada una de las resistencias en serie y aplicando la teoría, finalmente se tiene la velocidad neta de consumo de isobutano con sus resistencias, Ec. 15.

$$-R_{isob} = \frac{C_{isob,i} - \frac{k_8 C_{olef,s} C_{H2,s}^{0.5} \eta_8 (C_{H2,s}, D_{olef})}{k_7 C_{olef,s} \eta_7 (C_{olef,s}, D_{iso})}}{\frac{1}{k_{isob,l} a_i} + \frac{1}{k_{isob,s} a_c} + \frac{1}{k_7 C_{olef,s} \eta_7 (C_{olef,s}, D_{iso})}} \frac{W_{cat}}{V_{liq}} \quad (15)$$

En forma similar se obtiene la velocidad neta de consumo para la olefina, en donde la reacción de dimerización fue linealizada para poder tener una expresión con la forma deseada, Ec. 16.

$$-R_{olef} = \frac{C_{olef,i} - \frac{2k_1 C_{olef,so}^2}{4k_1 C_{olef,so} \eta_1 + k_2 C_{dímero,s} \eta_2 + k_3 C_{trímero,s} \eta_3 + k_7 C_{isob,s} \eta_7 + k_8 C_{H2,i}^{0.5} \eta_8}}{\frac{1}{k_{olef,l} a_i} + \frac{1}{k_{olef,s} a_c} + \frac{1}{4k_1 C_{olef,so} \eta_1 + k_2 \eta_2 C_{dímero,s} + k_3 \eta_3 C_{trímero,s} + k_7 \eta_7 C_{isob,s} + k_8 \eta_8 C_{H2,i}^{0.5}}} \frac{W_{cat}}{V_{liq}} \quad (16)$$

Para aplicar la teoría de doble película a los dímeros, trímeros y tetrámeros, debido a que estos son productos intermediarios se supuso que: la velocidad neta de producción es igual a la velocidad con la cual estos viajan desde la superficie sólida hasta el seno del líquido, y a su

vez esta es igual a la velocidad con la cual estos viajan desde el seño del líquido hasta la fase gaseosa. Se obtiene la Ec. 17, Ec. 18 y Ec. 19, y para el hidrógeno Ec. 20.

$$R_{\text{dim ero}} = \frac{\frac{k_1 C_{olef,s}^2 \eta_1}{k_2 C_{olef,s} \eta_2 + k_4 \eta_4 + k_9 C_{H2,s}^{0.5} \eta_9} - C_{\text{dim ero},i}}{\frac{1}{k_{\text{dim e},l} a_i} + \frac{1}{k_{\text{dim},s} a_c} + \frac{1}{k_2 C_{olef,s} \eta_2 + k_4 \eta_4 + k_9 C_{H2,s}^{0.5} \eta_9}} \frac{W_{cat}}{V_{liq}}} \quad (17)$$

$$R_{\text{trím ero}} = \frac{\frac{k_2 C_{olef,s} C_{\text{dímeros}} \eta_2}{k_3 C_{olef,s} \eta_3 + k_5 \eta_5 + k_{10} C_{H2,s}^{0.5} \eta_{10}} - C_{\text{trím ero},i}}{\frac{1}{k_{\text{trím e},l} a_i} + \frac{1}{k_{\text{trím},s} a_c} + \frac{1}{k_3 C_{olef,s} \eta_3 + k_5 \eta_5 + k_{10} C_{H2,s}^{0.5} \eta_{10}}} \frac{W_{cat}}{V_{liq}}} \quad (18)$$

$$R_{\text{tetrá ero}} = \frac{\frac{k_3 C_{olef,s} C_{\text{trím ero},s} \eta_3}{k_6 \eta_6 + k_{11} C_{H2,i}^{0.5} \eta_{11}} - C_{\text{tetrá ero},i}}{\frac{1}{k_{\text{tetrá ero},l} a_i} + \frac{1}{k_{\text{tetrá ero},s} a_c} + \frac{1}{k_6 \eta_6 + k_{11} C_{H2,s}^{0.5} \eta_{11}}} \frac{W_{cat}}{V_{liq}}} \quad (19)$$

$$-R_{H2} = \frac{C_{H2,i}}{\frac{1}{k_{H2,l} a_i} + \frac{1}{k_{H2,s} a_c} + \frac{1}{k_8 C_{olef,s} \eta_8 + k_9 C_{\text{dímero},s} \eta_9 + k_{10} C_{\text{trím ero},s} \eta_{10} + k_{11} C_{\text{tetrá ero},s} \eta_{11}}} \frac{W_{cat}}{V_{liq}}} \quad (20)$$

Las concentraciones en la superficie se encuentran resolviendo un Newton Raphson multivariable.

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa de cada compuesto en la película gas-líquido se utilizó la correlación de Calderbank y Moo-Young (Ramachandran, Chaudhari, 1983), la cual aplica a cada compuesto *i* presente en la mezcla de la siguiente manera, Ec. 21.

$$kl_i = 0.42 \left( \frac{(\rho_l - \rho_g) \mu_l g}{\rho_l} \right)^{1/3} \left( \frac{D_{im} \rho_l}{\mu_l} \right)^{0.5} \quad (21)$$

$D_{i,m}$  es el coeficiente de difusividad del compuesto *i* en la mezcla líquida, los cuales se calculan según la correlación de Wilke-Chang modificada para una mezcla de solventes (Prausnitz y O'Connell, 2000)

Los coeficientes de transferencia de masa en la película líquido sólido se hallaron mediante la correlación de Sano (Ramachandran, Chaudhari, 1983) (Ec. 22).

$$\frac{k_s dp}{D_{im} Fc} = 2 + 0.4 \left( \frac{edp^{0.4} \rho_l^3}{\mu_l^3} \right)^{1/4} \left( \frac{\mu_l}{\rho_l D_{im}} \right)^{1/3} \quad (22)$$

**Transferencia de masa interna a la partícula.** Para el cálculo de la resistencia a la transferencia de masa dentro de la partícula, se procedió al cálculo de los módulos de Thiele, para posteriormente calcular los factores de eficacia aplicando el modelo de una partícula esférica (Smith, 1970) según la Ec. 23.

$$\phi = \frac{dp}{6} \left( \frac{k\rho p}{Def} \right) \quad \eta = \frac{1}{\phi} \left( \frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (23)$$

Los balances de masa para cada uno de los compuestos, se hacen de forma diferencial con respecto al número de moles presentes en total. Para los reactivos se utilizaron las velocidades globales expuestas anteriormente (desde la Ec. 15 hasta la Ec. 20), y para los productos (alquilato, alcano C8, alcano C12, alcano C16 y coque) se tomaron las cinéticas de reacción multiplicadas por su factor de eficacia. El balance diferencial de cada uno de los compuestos se resuelve con un Runge-Kutta de cuarto orden.

### 2.3 Equilibrio líquido-vapor

El sistema de reacción empleado es trifásico, en donde se supone un equilibrio líquido-vapor. Por esto fue necesario dentro de la rutina empleada desarrollar un modelo termodinámico el cual permitiese para cada intervalo de tiempo dentro del reactor batch calcular el equilibrio líquido-vapor. Para esto se modeló una destilación Flash multicomponente mediante la ecuación de Rachford-Rice (Smith, Van Ness, 1987), en donde se tienen como dato de entrada la composición global  $z_i$ , coeficiente de distribución ideal ( $K_i$  ideal), la temperatura y la presión del sistema, obteniéndose como resultado la relación vapor/alimentación (V/F), las composiciones del líquido y las composiciones del vapor. Para que este modelo fuera más riguroso, dentro de la rutina del Flash se utilizó la correlación termodinámica de Chao-Seader (Chao y Seader, 1961), con la cual se hallaron los coeficientes de distribución  $K_i$  a la temperatura, presión y composición del sistema.

## 3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación y la temperatura sobre la formación de coque, se trabajaron dos rangos de agitación y dos rangos de temperatura. Los valores de agitación seleccionados se basan en la velocidad mínima de agitación necesaria para mantener los sólidos suspendidos  $N_{\text{mínimo}}$ , el cual es de 880 rpm, en función a esto se escogió como valor bajo 1.5 veces la velocidad mínima  $N_{\text{bajo}} = 1300$  rpm, y como valor alto 2.5 veces la agitación mínima  $N_{\text{alto}} = 2200$  rpm. Los valores de temperaturas escogidos para el modelaje son: temperatura baja 80 °C y temperatura alta 120 °C.

En las Figs. 1 y 2 se encuentran los módulos de Thiele de la olefina y del isobutano para distintas reacciones para dos diámetros de partícula, uno de 250  $\mu\text{m}$  y otro de 350  $\mu\text{m}$ , a la temperatura de 80 °C y con una velocidad de agitación de 1300 rpm. La reacción de alquilación tiene un módulo de Thiele cercano a 10 para el diámetro de partícula más pequeño, y mayor a 15 para el diámetro de partícula mayor, lo que evidencia que la reacción está controlada por la transferencia de masa de la olefina en el interior de los poros. Mientras que el módulo de Thiele para la reacción de hidrogenación de la olefina tiene un valor muy bajo

cercano a cero para cualquiera de los casos, lo que indica que la transferencia de hidrógeno en el interior de la partícula no es limitante para esa reacción. Para cada una de las reacciones los módulos de Thiele con el mayor diámetro de partícula son mayores, como es de esperarse ya que aumenta el impedimento para la difusión intragranular.

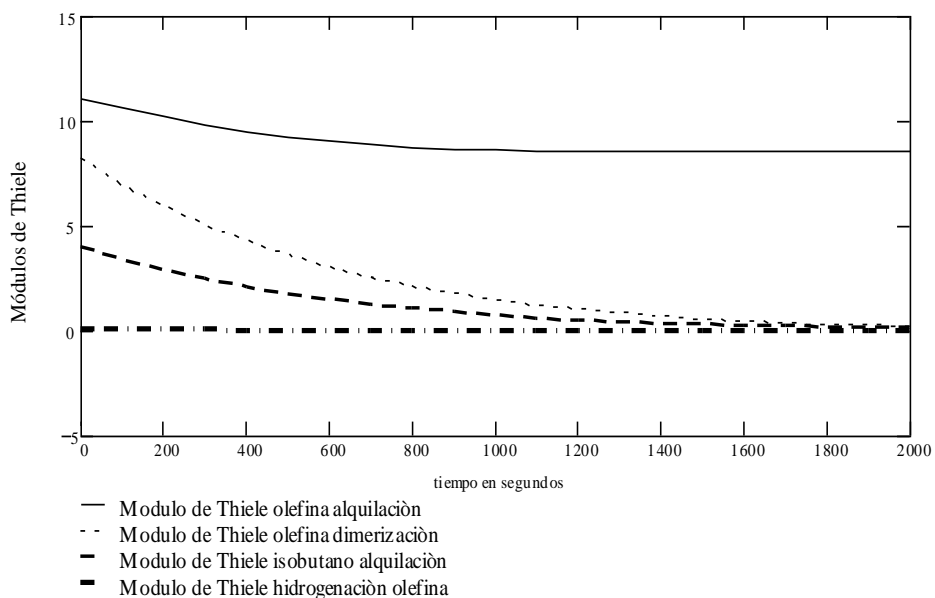


Figura1. Módulos de Thiele a 80 °C, 1300 rpm con diámetro de partícula de 250 μm.

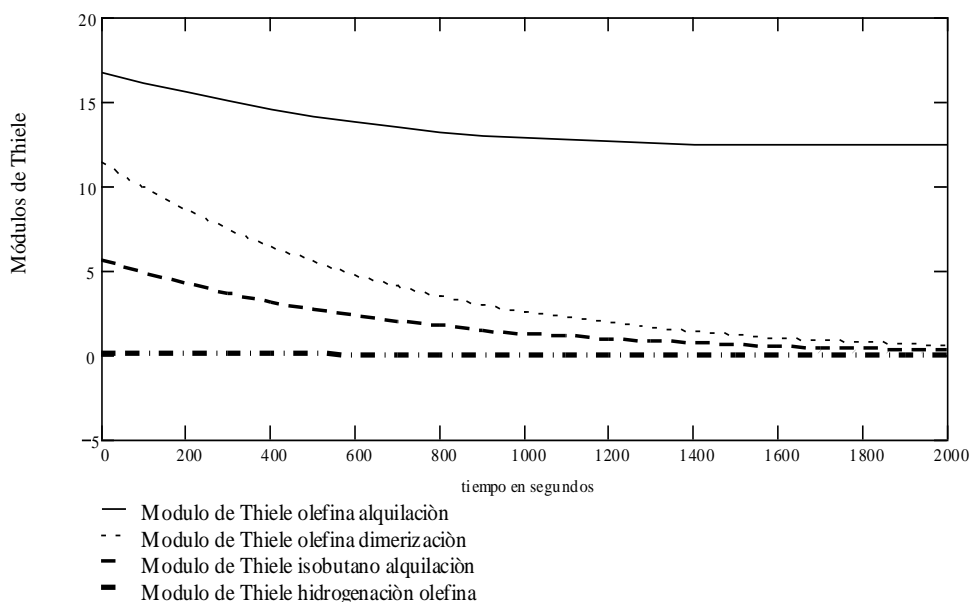


Figura 2. Módulos de Thiele a 80 °C, 1300 rpm con diámetro de partícula de 350 μm.

En la Fig. 3 se observan los perfiles de concentración de la olefina, el comportamiento concuerda con el hecho de que las reacciones están controladas por la difusión interna y externa, teniendo una concentración en el sólido menor a la concentración en el líquido y esta a su vez mucho menor a la concentración en el gas.

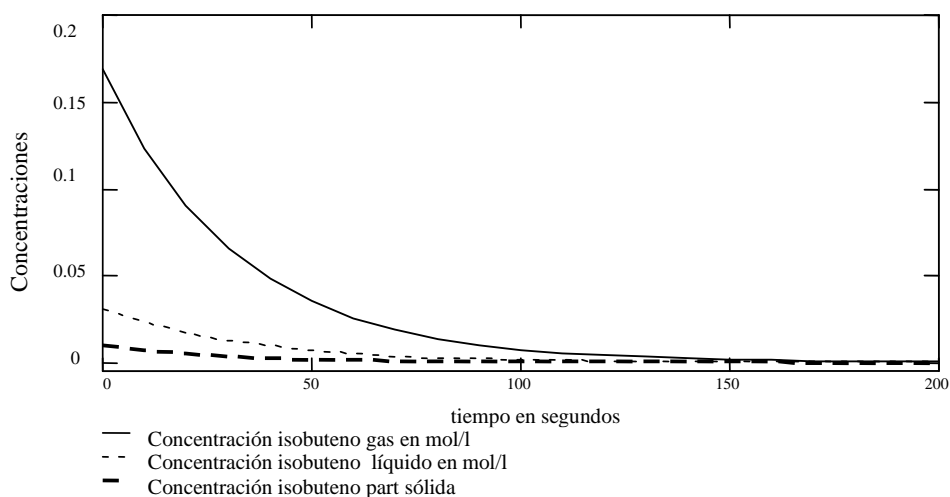


Figura 3. Concentración de la olefina en función del tiempo a 80 °C y 1300 rpm.

Los moles de coque producidos en función al tiempo de reacción para cada uno de los casos se encuentran en la Fig.4 y en la Fig. 5, donde la Fig. 4 es con una composición de olefina inicial de 0.57 % y una composición de hidrógeno de 56 %, la Fig. 5 es realizada con un 50 % más de olefina y un 25 % menos de hidrógeno. La influencia de la temperatura se ve claramente en la Fig. 4, en donde a mayor temperatura mayor es la formación de coque para ambas velocidades de agitación. Un aumento de la temperatura favorece más este tipo de reacciones ya que las energías de activación de las reacciones de coquificación son mayores a las de oligomerización y alquilación. Por otro lado el efecto de la velocidad de agitación no se evidencia claramente, en la Fig. 4 se observa que a mayor temperatura el efecto de la velocidad de agitación es menor, teniendo que a  $T = 80\text{ °C}$  a mayor velocidad de agitación se formó un 8 % menos de coque, tendencia que se repite en la Fig. 5, esto puede ser debido a que al aumentar la agitación no solo se favorece la transferencia de olefina hacia la superficie, si no también se favorece la transferencia del isobutano y del hidrógeno, por lo que las reacciones de coquificación compiten en menor grado con las reacciones de alquilación e hidrogenación, esta tendencia debe mantenerse mientras haya una presión parcial de hidrógeno relativamente alta en el gas, ya que en ausencia o en concentraciones muy pequeñas de éste, la tendencia debería ser la inversa. Comparando los moles de coque producidos a una misma temperatura, misma velocidad de agitación y con distintas composiciones de alimentación, se observa que a menor concentración olefina y mayor concentración de hidrógeno se produce un 50 % menos de coque, debido se dan en mayor proporción las reacciones de hidrogenación que las de oligomerización.

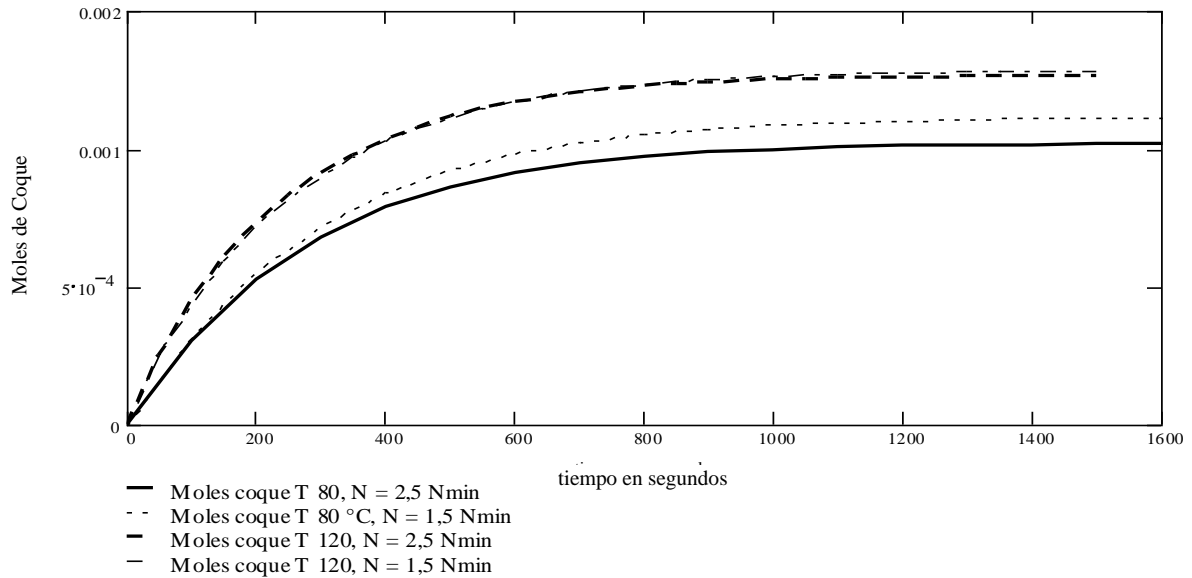


Figura 4. Moles de coque producidos en función al tiempo de reacción, concentración de olefina baja.

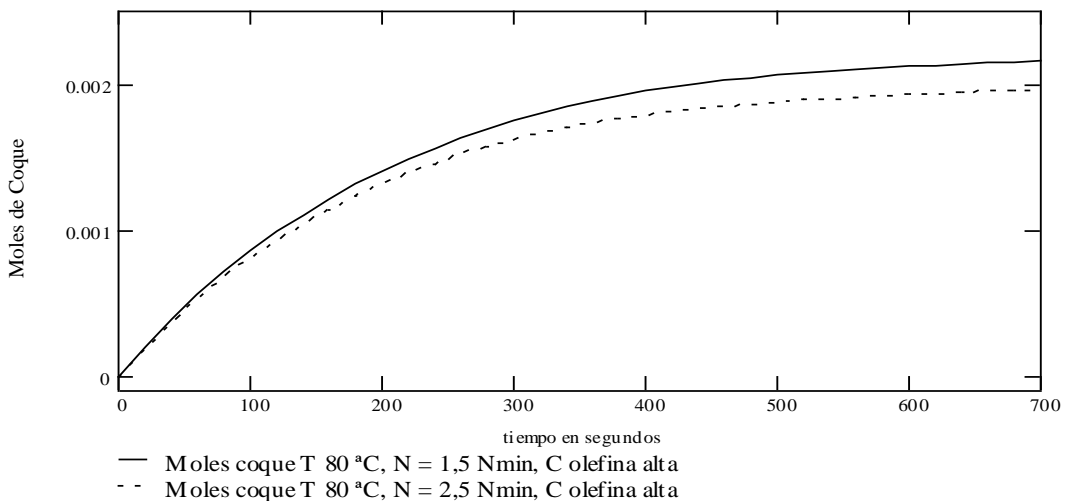


Figura 5. Moles de coque producidos en función al tiempo de reacción, concentración de olefina alta.

Cabe destacar que la correlación de Wilke-Chang utilizada para calcular las difusividades de los compuestos en la mezcla no se adapta bien cuando se trata del hidrógeno, al igual que la correlación de Sano que calcula los coeficientes de transferencia de masa de líquido al sólido ( $k_s$ ), valores calculados experimentalmente en *slurry* para otros procesos indican que la transferencia de hidrógeno hacia la superficie sólida es hasta un 30 % menor a la predicha por estas correlaciones, lo cual puede afectar las tendencias de los productos al aumentar la velocidad de agitación, por esta razón se recomienda utilizar alguna correlación que prediga mejor la transferencia de masa del hidrógeno.

La distribución de los productos secundarios para la temperatura de 80 °C y una agitación de 1300 rpm se observa en la Fig. 6, en esta figura los productos intermedios presentan punto máximo, mientras que el coque aumenta continuamente hasta el punto donde

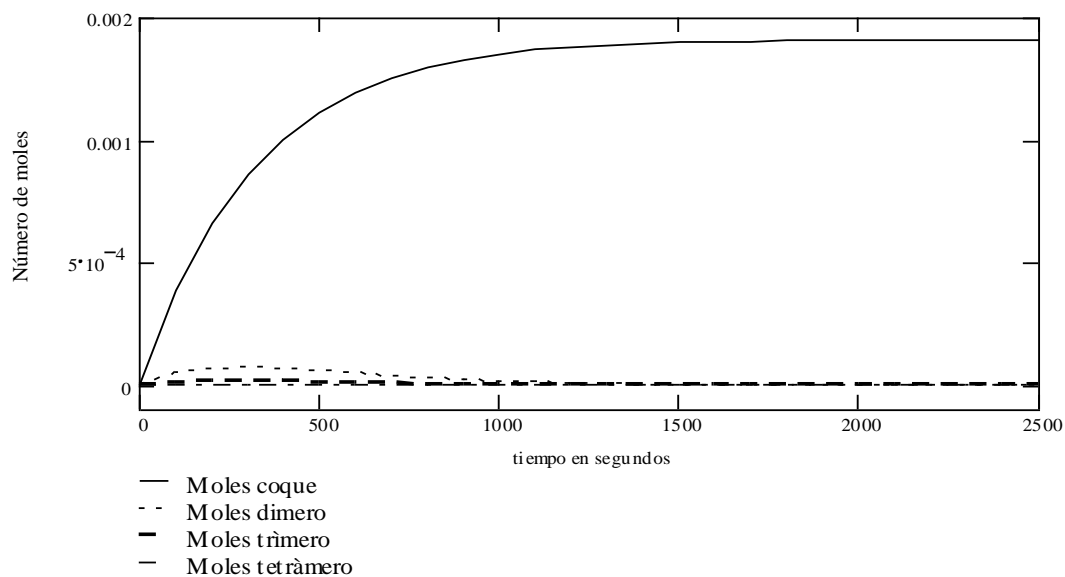


Figura 6. Moles de productos secundarios producidos en función al tiempo de reacción, a 80 °C, 1300 rpm, concentración de olefina baja.

## REFERENCIAS

- Chao K., Seader J., 1961, "A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures", A.I.Ch.E. Journal, Vol 7, pp. 598-605.
- Corma A., Juan-Rajadell M., López-Nieto J., Martínez A., 1994, "A comparative study of  $O^{2-}_4/ZrO_2$  and zeolita beta as catalysts for the isomerization of n-butane and the alkylation of isobutane with 2-butene", Applied Catalysis A, Vol 111, pp. 175-189.
- Ketikidis P., Spourtouti C., Tjatjopoulos G., Vasalos L., 1999, "Cold flow studies and computer simulation of a slurry transport reactor for the alkylation of isobutane using zeolita-based catalysts", Chem. Eng. Sci., Vol 54, pp. 2371-2379.
- Levenspiel O., 1986, "El omnilibro de los reactores químicos", Editorial Reverté, pp. 34.1-34.10.
- Nivarthy G., He Y., Seshan K., Lercher J., 1997, "Elementary Mechanistic steps and the influence of process variables in isobutane alkylation over H-BEA", Journal of Catalysis, Vol 176, pp. 192-203.
- Poling B., Prausnitz J., O'Connell J., 2000, "The properties of gases and liquids", Fifth Edition, pp. 11.19-11.42.
- Ramachandran P.A., Chaudhari R.V., 1983, "Three phase catalytic reactors", Gordon and Breach Science Publishers, pp. 281-307.
- Simpson M., Wei J., Sundaresan S., 1996, "Kinetic analysis of isobutane/butane alkylation over ultraestable H-Y zeolite", Ind. Eng. Chem. Res., Vol 35, pp. 3861-3873.
- Smith J., 1970, "Chemical Engineering Kinetics", Mc Graw-Hill, Second Edition, pp. 399-439
- Yiong H., Yufenf H., 2002, "Characterization of coke precursor deposited on the surface of heteropoly acid catalyst in alkylation", Catalysis Today, Vol 74, pp. 45-51.