

# REVALORACIÓ ENERGÈTICA DE FRACCIONS C4 MITJANÇANT HIDRATACIÓ SELECTIVA DE L'ISOBUTÈ

per

ENRIC VELO, LLUÍS PUIGJANER I FRANCESC RECASENS

Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB.  
Universitat Politècnica de Catalunya

## RESUM

Hom estudia la viabilitat tècnica d'un procés de producció de terbutanol per hidratació directa de l'isobutè contingut a la fracció C4 procedent de planta d'olefines. L'alcohol ter-butílic resultant, producte d'alt octanatge, pot substituir parcialment el plom tetraetil quan es mescla amb metanol al 50%. En la segona part del treball són estudiats el càlcul i operació d'un reactor tipus *trickle-bed* per al procés. Hom presenta dades sobre els aspectes legals de substitució del plom a la C.E.

## SUMMARY

The technical feasibility of producing tert-butyl alcohol by direct hydration of isobutene-rich C4 feedstocks is studied. Tert-Butyl alcohol, an efficient oxygenated octane booster, can partly replace lead additive when properly mixed with methyl alcohol (50%) to comply with EEC regulations. The design and operation of a new trickle-bed process are also discussed.

## INTRODUCCIÓ

La producció de fracció C4 procedent de plantes d'olefines supera avui a Catalunya les 200.000 t/a.<sup>1</sup> Una eventual implantació d'unitats de FCC repercutirà en un augment d'excedents de C4. Aquest corrent residual, després d'extreure'n el butadiè, és incorporat als GLP, és exportat o bé és utilitzat com a fuel-gas a la mateixa refineria. El fraccionament per destil·lació no és atractiu pel seu cost i l'escassa rendibilitat de les aplicacions dels isòmers purs.

En un altre àmbit, el caràcter contaminant dels additius de plom anti-detonants per al supercarburant, provoca severes limitacions a llur ús. El contingut màxim de Pb depèn de cada Estat, essent 0,4 g/l el nivell més corrent. La CE rebaixarà aquest nivell a 0,15 g/l en breu termini i afavorirà la comercialització de gasolines sense Pb. Aquestes circumstàncies han obligat les indústries del petroli a promoure productes petroquímics oxigenats d'alt octanatge (èters, alcohols, entre d'altres). El metil-ter-butil èter (MTBE) i l'alcohol ter-butílic (TBA) en són exemples típics. Ambdós són obtinguts per conversió selectiva de l'isobutè (IB) contingut en el tall C4. Tractant-se de combustibles d'alt octanatge per a automoció, aquestes conversions permeten de revalorar energèticament el tall C4. L'IB representa el 40-45% dels butilens procedents del *cracking* al vapor i el 15-20% dels procedents de les unitats de FCC. L'MTBE i el TBA són semblants pel que fa a propietats antidetonants i poder calorífic (vegeu taula 1). D'altra banda, existeixen dades comparatives<sup>2</sup> que indiquen que la producció de TBA és sensiblement més econòmica (en un 15-20%) que la d'MTBE a costos d'IB i metanol (MeOH) constants. L'MTBE és produït per eterificació d'IB amb MeOH, i el TBA, per hidratació amb aigua. Per a ésser emprat com a additiu, el TBA és comercialitzat mesclat amb MeOH en proporcions variables.<sup>3</sup> D'altra banda, les gasolines a base de MeOH plantegen problemes derivats de la separació de fases en contacte amb l'aigua. En aquest cas, el TBA actua com a cosolvent, millorant la solubilitat mútua. La figura 1 mostra l'efecte de l'MTBE i del GTBA (TBA-MeOH al 50%) en l'acumulació de fase aquosa en els tancs de gasolina amb un 3% de MeOH.

**Taula 1. Poder calorífic i antidetonant.**

	NOR	NOM	Calor combustió (Kcal/kg)
Metanol	105	92	4767
TBA	105	95	7827
MTBE	117	98	8400

Malgrat els avantatges del TBA, les seves viabilitat i economia depenen que existeixin processos competitiu, que avui no són a l'abast de la indústria de refinatge. Pel fet que per a l'MTBE existeixen diversos llicenciataris de procés, ha estat escollit per la indústria de refinatge espanyola.<sup>4,5</sup> Pel que fa al TBA, l'únic productor europeu és ARCO Chemical Europe,<sup>6,7</sup> que al final del decenni disposarà d'una producció integrada de prop d'1 milió t/a. El procés ARCO, basat en l'oxidació parcial d'isobutà en presència de propilè, produeix òxid de propilè com a coproducte.<sup>8</sup> És per això que hi ha un fort interès mundial en els processos d'hidratació directa, altament selectius, com el que nosaltres proposem.

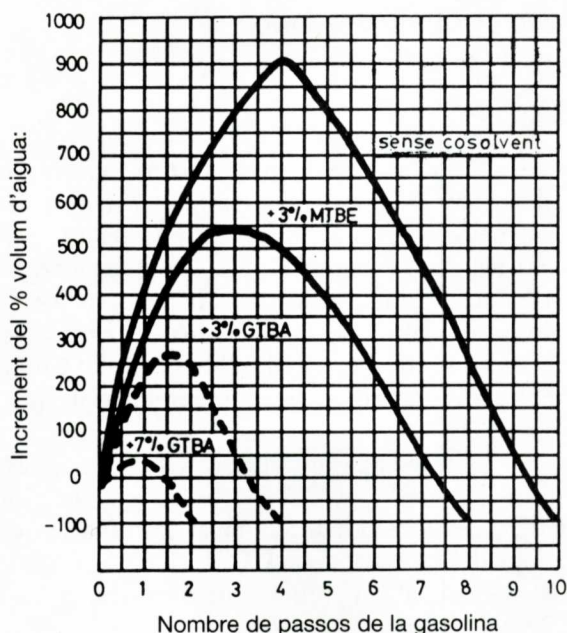


Figura 1. Efecte dels cosolvents en l'augment de l'aigua en tancs que contenen gasolines amb un 3% de metanol.

Els processos de TBA fins ara registrats en la literatura de patents es basen en la hidratació catalítica directa de l'IB. Alguns processos utilitzen reactors agitats amb catalitzador en suspensió,<sup>9</sup> i, d'altres, reactors de llit fix operant amb dues fases líquides,<sup>10</sup> o bé amb una fase líquida única obtinguda amb ajut d'un cosolvent inert.<sup>11</sup> L'alternativa que proposem utilitzaria un reactor tipus *trickle-bed*. Aquest tipus de reactor és ben familiar a la indústria petroquímica, i hi és emprat en casos que el gas és poc soluble en la fase líquida. El catalitzador es disposa com a reblliment de la torre sobre el qual flueix el líquid empès pel gas, ambdós, gas i líquid, en ecorrent descendent.

En el nostre cas el catalitzador és Amberlyst-15, reïna macroporosa de bescanvi iònic àcida. L'IB difon de la fase gas del corrent de gas fins al sòlid a través del líquid en les parts mullades del catalitzador, i, directament al sòlid, en les zones seques. Els fenòmens de transport a què dona lloc aquest tipus de flux bifàsic són força complexos, i requereixen un estudi experimental en planta pilot. Tanmateix, certs avantatges d'aquest tipus de reactor (millor productivitat per kg de catalitzador, operació a baixa pressió, cosolvent innecessari, etc.) el fan força atractiu i aconsellen un pla experimental de desenvolupament.

## SUBSTITUCIÓ DE PLOM PER MESCLES TBA/MeOH

### *Legislació de la CE*

Els Estats de la CE s'han sensibilitzat darrerament respecte a les emissions tòxiques dels vehicles de gasolina, particularment de les emissions de plom. L'ur substitució total o parcial és complicada a causa de consideracions de viabilitat tècnica i econòmica. Els estudis realitzats en alguns Estats membres comencen a donar resultats satisfactoris de cara a produir gasolines sense plom de qualitat adequada. Fins el maig de 1985 cada Estat membre tenia el seu límit de Pb, essent el més normal 0,40 g/l. El juny de 1985 foren establerts els acords que unifiquen els criteris de la Comunitat.<sup>12</sup> Aquests són:

a) A partir del 1986 cada Estat podrà comercialitzar gasolina sense Pb per iniciativa pròpia.

b) L'u de juliol de 1989 hi haurà d'haver gasolina sense Pb disponible en qualsevol part del territori de la CE.

c) Hi haurà d'haver almenys un tipus de gasolina sense Pb amb un NOR de 95 (i NOM de 85).

d) Qualsevol Estat membre podrà comercialitzar gasolina sense plom tipus "regular" (NOR=86-95, NOM=82-85) sense cap mena d'especificació imposada per la CE.

e) L'u de juliol de 1989 el màxim nivell de plom a les gasolines que en continguin serà de 0,15 g/l.

L'elecció d'un nivell d'octà per a les gasolines sense Pb (NOR=95, NOM=85) és basada en consideracions tècniques i econòmiques. Hom ha cercat, per tal de fixar-lo, un compromís entre el rendiment de refinatge i el consum de carburant dels motors. La legislació aprovada és de fet un compromís entre els diversos Estats de la CE amb demandes diferents de cada tipus de benzina i amb diferents problemes ambientals. Contrastant amb la CE, la legislació nord-americana és molt més restrictiva. Des de l'u de gener de 1986, el límit màxim de Pb és tan sols de 0,03 g/l.<sup>12</sup>

La taula 2 mostra les expectatives de demanda de gasolina a la CE fins l'any 2005. Per bé que sembla que la relació entre benzina regular i *premium* es mantindrà constant, es produirà una paulatina substitució per gasolines sense plom.

### *Propietats de les mescles TBA/MeOH*

L'addició de TBA/MeOH a les gasolines produeix un increment de l'índex d'octà que depèn del de la gasolina base. La taula 3 indica els efectes de l'addició d'un 10% vol de TBA/MeOH (50%) a diverses gasolines.

Taula 2. Evolució de la demanda de gasolina a la CE.

Tipus	Pb (q/L)	NOR	1985 %	Any 1995 %	2005 %
Regular (Normal)			22,-	18,-	20,-
	0,40		9,-	-	-
	0,15	90-92	13,-	5,-	-
	-		-	13,-	20,-
Premium (Extra)			78,-	82,-	80,-
	0,40		62,5	20,-	-
	0,15	97-98	15,5	24,-	-
	-	95	-	38,-	80,-

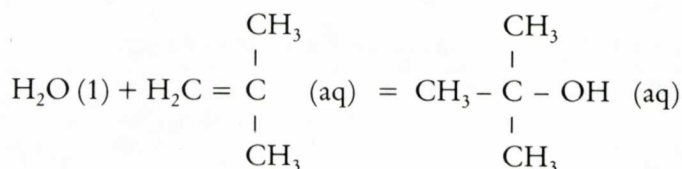
Taula 3. Valors del NO en afegir un 10% vol de TBA/MeOH (50%)

Propietats de la gasolina					TBA/MeOH (50%)		Mescla	
gPb/L	Aromàtics %	Olefines %	NOR	NOM	NOR	NOM	NOR	NOM
-	43,4	0,6	91,6	82,7	121,7	97,0	94,6	84,1
0,15	43,4	0,6	95,8	86,7	121,7	99,7	98,4	87,7
0,40	43,4	0,6	97,8	88,7	119,-	100,-	100,-	89,9
-	44,0	3,-	93,9	84,5	118,-	98,8	96,3	86,0
-	40,0	12,-	92,8	83,2	116,8	97,7	95,2	84,6
-	35,0	17,-	90,3	81,8	118,3	96,7	91,7	82,5
0,15	29,-	14,-	90,0	80,3	119,0	100,-	92,7	82,3
0,15	20,-	19,5	91,2	82,2	118,3	96,3	94,1	83,7

L'augment varia entre 2,4 i 2,6 per al NOR i 1,2 i 1,5 per al NOM. La millora és major com menor és el contingut d'olefines i menor l'índex d'octà inicial. La tensió de vapor de la gasolina també varia amb el percentatge afegit. Per a un baix contingut de TBA/MeOH, la pressió de vapor Reid augmenta ràpidament. Tanmateix, a partir del 4%, la tensió de vapor s'estabilitza. L'addició de TBA/MeOH produeix una lleugera depressió de la corba de destil·lació. Les mescles són no ideals amb un increment de volum apreciable. Aquesta propietat és favorable en el moment de la comercialització (venda per volum). D'altra banda, la potència calorífica és inferior a la de la gasolina inicial. No obstant això, l'economia de carburant queda compensada per una combustió més perfecta sempre i quan l'O<sub>2</sub> total del carburant sigui inferior al 3%. Estudis addicionals amb els materials típics de motors i automòbils, mostren que la mescla TBA/MeOH no en perjudica l'aspecte, les propietats i la duració.<sup>3</sup> Finalment, hem d'esmentar la reducció d'emissions de CO enfront de les de les gasolines convencionals. D'altra banda, les emissions d'incrementats i òxids de nitrogen són comparables.

## PROCÉS ADOPTAT I BASES DE CÀLCUL

En aquest apartat hom descriu el procés adoptat per a l'obtenció de TBA pur. A continuació, hom estudia el disseny i operació del reactor. La figura 2 és un esquema simplificat del diagrama de flux del procés. Per als càlculs ha estat fixada una capacitat de 100.000 t/a de TBA a partir de fracció  $C_4$  procedent de planta d'olefines amb un 45% d'IB. A diferència de les operacions de purificació, que són les convencionals, el reactor és de concepció original i en el seu càlcul han estat emprades dades cinètiques i de transport obtingudes experimentalment. El TBA és produït mitjançant la reacció exotèrmica i reversible següent, catalitzada per l'Amberlyst-15:



Una característica important és que el TBA format i l'aigua, miscibles en totes proporcions, formen un azeotrop de mínima. Aquest fet configura l'estratègia de separacions de la figura 2. El procés és disposat en quatre seccions, que són:

a) Condicionament de fracció. Com que el reactor treballa amb vapor de butè rescalfat, la fracció  $C_4$  procedent de l'esfera és vaporitzada primer i és rescalfada per laminació fins a 40°C i 150 kPa. A continuació, és comprimida fins a 1200 kPa i 113°C i ingressa al reactor juntament amb el corrent de recirculació de líquid i aigua d'aportació.

b) Reacció. És duta a terme en un reactor tipus *trickle-bed*. Treballa adiabàticament amb recirculació de líquid i un pas del gas. La conversió de disseny és del 98% de l'IB alimentat. A fi i efecte de saturar el líquid d'IB, el reactor disposa d'un rebliment inert a la capçalera que actua com a torre d'absorció en equicorrent i com a distribuïdor de flux. Els corrents de sortida del reactor són una fase vapor i una fase líquida.

c) Azeotrop binari. Una part de la fase líquida formada per TBA i aigua és recirculada a la capçalera del reactor, i una altra part alimenta la columna azeotròpica. Pel cap destil·la l'azeotrop TBA-aigua (84,5°C, 89% TBA) i, pel fons, l'excés d'aigua que és recirculada al reactor. En l'acumulador de reflux són purgats els butens desorbts.

d) Assecament del TBA. El destil·lat alimenta la columna d'asseca-ment on hom obté pels caps l'azeotrop ternari benzè-TBA-aigua (70,5%, 21,5% i 8,5%, resp.). Aquest destil·lat és separat en l'acumulador de reflux en dues fases líquides. La capa inferior aquosa és purgada i recirculada, i la superior és emprada com a reflux de la columna amb aportació de benzè

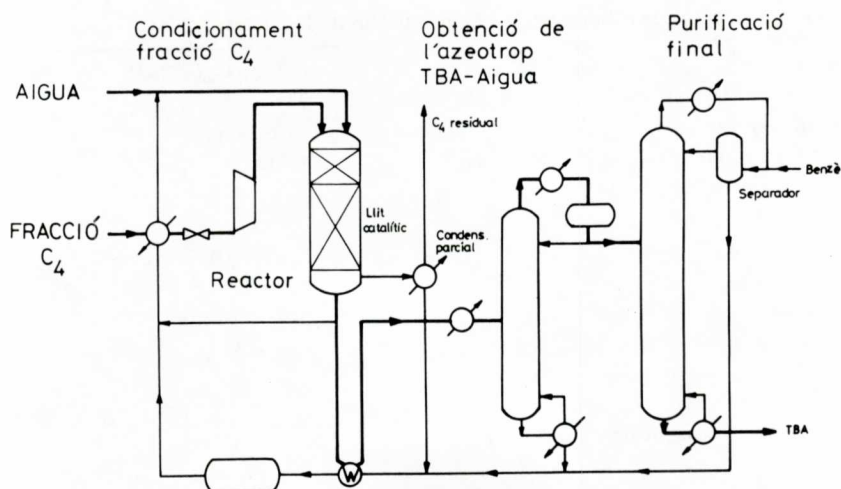


Figura 2. Esquema simplificat del procés adoptat.

fresc. Pel fons de la columna es produeix TBA amb una especificació de puresa del 99%.

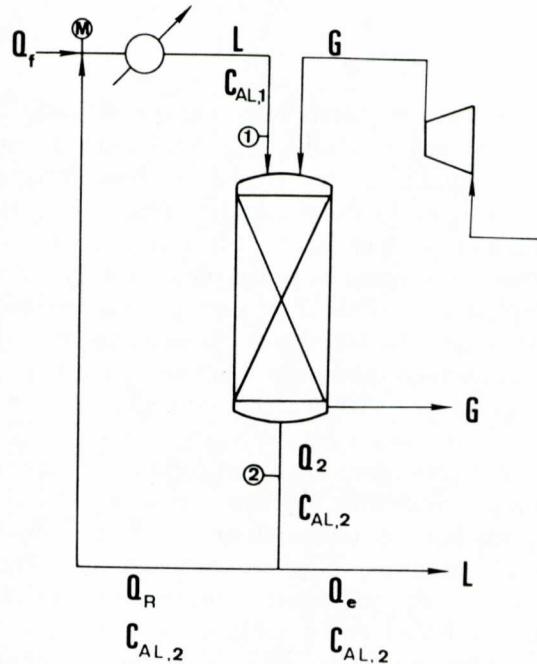
### Reactor

El càlcul del reactor requereix informació cinètica i de transport de matèria sobre el catalitzador escollit. A la taula 4 són resumides les dades del catalitzador i les condicions de treball del reactor en règim de flux bifàsic. (Vegeu també la figura 3). Per al càlcul del reactor hom suposa que tant el líquid com el gas circulen en flux de pistó. A més, hom suposa que les partícules del catalitzador tenen els porus plens de líquid i que la superfície externa està completament mullada pel líquid. Per a determinar les velocitats de treball de la taula 4, fou emprat el mapa generalitzat de Charpentier-Favier.<sup>13</sup> Hom pren els cabals específics següents:  $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$  i  $L = 2,67 \text{ kg/m}^2\text{s}$ , equivalents a les velocitats superficials de la taula 4.

Amb les dades anteriors es plantegen les equacions diferencials de balanç de matèria i energia al llarg del llit en condicions adiabàtiques. La integració de les equacions del model proporciona els perfils de concentració d'IB i TBA en cada fase i la temperatura al llarg de l'alçada del reactor. Hom pot trobar els detalls del model de càlcul a la bibliografia.<sup>14</sup> Les condicions inicials del sistema són fixades de manera que a l'entrada del llit catalític la conversió d'IB és zero i que l'IB dissolt en el líquid està en equilibri amb l'IB a la seva pressió parcial en el corrent de butens. Hom ho fa anàlogament al TBA. La concentració de TBA en el líquid és obtinguda

Taula 4. Condicions de disseny per a una producció de 100.000 tTBA/a

Alimentació	Fracció $C_4$ (45% IB)
Conversió de l'IB	98%
Pes molecular gas	56 kg/kmol
Densitat del líquid	$10^3 \text{ kg/m}^3$
<i>Catalitzador</i>	
Nom comercial	Amberlyst-15 wet
Mida partícula	$d_p = 0.7 \text{ mm}$
Densitat del llit	$\rho_B = 370 \text{ kg/m}^3$
Porositat del llit	$\varepsilon_B = 0.35$
<i>Reactor</i>	
Un pas de gas, reciclat de líquid i adiabàtic	
Màxima $\frac{\Delta P}{L}$	0,5 bar/m
Relació hidrocarbur/aigua	15 mol/mol
Velocitats superficials (condicions entrada)	$u_L = 2,7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ $u_{go} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ m/s}$
Pressió d'operació (max)	10 bar

Figura 3. Reactor *trickle-bed* amb recirculació de líquid.



mitjançant un balanç de TBA després de mesclar els corrents nou i de recirculació (punt M de la figura 3).

La resolució del model del reactor necessita valors fiables de certs paràmetres. Els més significatius han estat determinats experimentalment. Així doncs, hom disposa dels paràmetres següents:

a) Paràmetres cinètics. La figura 4 mostra les gràfiques d'Arrhenius del coeficient cinètic de 2n. ordre de la reacció directa, la constant d'equilibri química i la difusivitat efectiva de l'IB sobre Amberlyst-15. Aquestes valors foren obtinguts per Leung *et al.*<sup>15</sup> i Velo *et al.*<sup>16</sup> Les expressions corresponents són:

$$k_1 = \exp(15.03 - 8844/T) \quad \text{m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat}) \quad (1)$$

$$K_e = (C_A/(C_B C_W))_e = \exp(-6,78 + 3157/T) \quad \text{m}^3/\text{kmol} \quad (2)$$

$$D_e = \exp(-9,64 - 3660/T) \quad \text{m}^2/\text{s} \quad (3)$$

La constant cinètica de la reacció inversa és calculada fent  $k_2 = k_1/K_e$ .

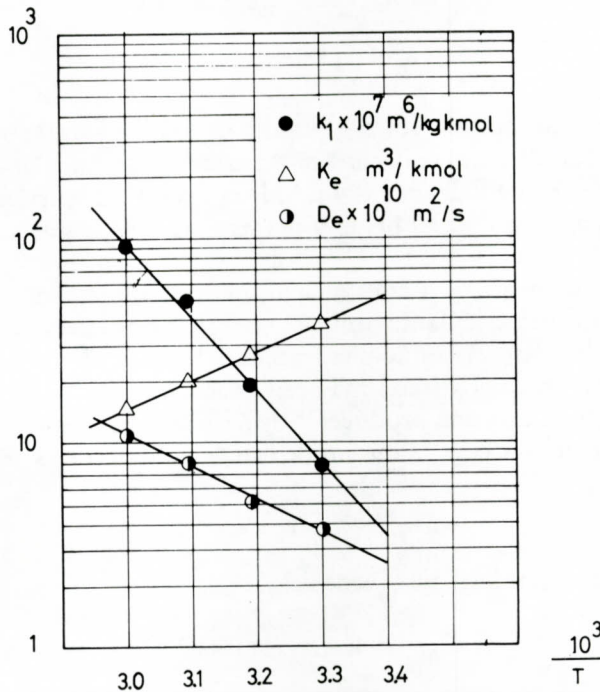


Figura 4. Gràfiques de la constant cinètica de segon ordre, constant d'equilibri química i difusivitat efectiva de l'IB.

b) Paràmetres de transport. Els coeficients individuals de l'IB foren determinats per Leung *et al.*<sup>15</sup> sobre partícules d'Amberlyst de 0,45 mm a 50°C. Les correlacions són:

$$(k_{Ls} a_s)_B = 1,429 U_L^{0,38} \quad s^{-1} \quad (4)$$

$$(k_{gL} a_L)_B = 5,124 U_L^{0,40} \quad s^{-1} \quad (5)$$

on  $U_L$  és la velocitat superficial del líquid (m/s). Les equacions 4 i 5 donen els coeficients de pel·lícula líquid-sòlid i gas-líquid. Els corresponents valors per al TBA són calculats a partir dels anteriors. Per a utilitzar els coeficients anteriors, hom empra forces impulsores de concentració (kmol/m<sup>3</sup>).

c) Solubilitats. Leung *et al.*<sup>17</sup> observaren que la solubilitat de l'IB en mescles TBA-aigua augmenta amb el contingut de TBA i disminueix amb la temperatura. La correlació exponencial és donada per:

$$X = \exp(B + A/T) \quad (6)$$

$$B = -16,9 + 2,1 C_A + 0,26 C_A^2 \quad (7)$$

$$A = 2320 - 662 C_A \quad (8)$$

on X és la fracció molar d'IB en el líquid en equilibri amb IB a la pressió parcial de 101,3 kPa. Les equacions 6-8 permeten de calcular el coeficient de la llei d'Henry de l'IB. Per al TBA, la constant d'Henry fou estimada a partir del diagrama d'equilibri L/V del sistema TBA-aigua a dilució infinita.

Tal com demostrem a continuació, el coneixement dels paràmetres anteriors permet de calcular la dimensió del reactor i la seva optimització. A la figura 3 hom observa que una fracció del corrent líquid de sortida és recirculat a l'entrada. Existeix una recirculació òptima que fa mínima la mida del reactor per a una producció especificada. En efecte, si hom defineix la recirculació R com la relació de cabals volumètrics següent:

$$R = Q_R/Q_c \quad (9)$$

tindrem les relacions següents (vegeu figura 3):

$$C_{AL1} = R C_{AL2} / (1 + R) \quad (10)$$

$$\Delta C_{AL} = C_{AL2} - C_{AL1} = \frac{C_{AL1}}{R} = \frac{C_{AL2}}{1 + R} \approx C_{Bgo} U_{go} X_B / U_L \quad (11)$$

Donat un valor de disseny d' $U_L$ , la secció necessària del reactor serà:

$$S = Q_e (R + 1)/U_L \quad (12)$$

Per a una producció de TBA de 100.000 t/a s'haurà de complir:

$$Q_e C_{AL2} = 5,36 \times 10^{-2} \text{ kmol/s} \quad (13)$$

En resum, si fixem  $R$ , la concentració de sortida,  $C_{AL2}$ , serà obtinguda resolent el model del reactor. La concentració d'entrada,  $C_{AL1}$ , és obtinguda de (10) i (11). Coneixent  $C_{AL2}$ , el cabal de sortida,  $Q_e$ , és obtingut de (13) i la secció del reactor de l'eq. (12). La mida del reactor serà senzillament:

$$V = h \cdot S \quad (14)$$

on  $h$  es l'altura de llit necessària per a atènyer la conversió d'IB especificada. Vegem ara perquè existeix una recirculació òptima.

L'efecte de la recirculació és augmentar proporcionalment la concentració de TBA en la fase líquida. A pressió constant, les equacions (6) – (8) indiquen que la concentració d'IB dissolt augmentarà exponencialment i això farà que la velocitat de la reacció directa també augmenti exponencialment. En canvi la velocitat inversa és proporcional a  $C_A$  i augmentarà linealment. Aquest efecte serà marcat a baixa temperatura. D'altra banda, si hom augmenta molt la recirculació i la temperatura, la reacció resultarà frenada per l'equilibri. Resulta clar doncs que mitjançant un compromís entre  $R$  i la temperatura hom podrà minimitzar la mida del reactor.

Per a minimitzar la mida del reactor foren calculats els volums de llit catalític necessaris per a un 98% de conversió fent constant la recirculació i deixant variar la temperatura d'entrada. Els resultats dels càlculs s'il·lustren a la figura 5. En la part inferior de la figura 5 podem apreciar que per a  $R = 2-2,25$  la mida del reactor pot ésser molt petita.

## CONCLUSIONS

En aquest treball hom considera l'operació i el càlcul d'un reactor per a produir TBA per hidratació directa d'IB. Aquest alcohol permet de revalorar energèticament la fracció  $C_4$  i respon alhora a la demanda d'antidetnant no contaminant a la CE.

Hom està treballant en el desenvolupament del reactor a nivell de planta pilot. La comprovació del seu funcionament permetrà de valorar tècnicament el procés presentat.

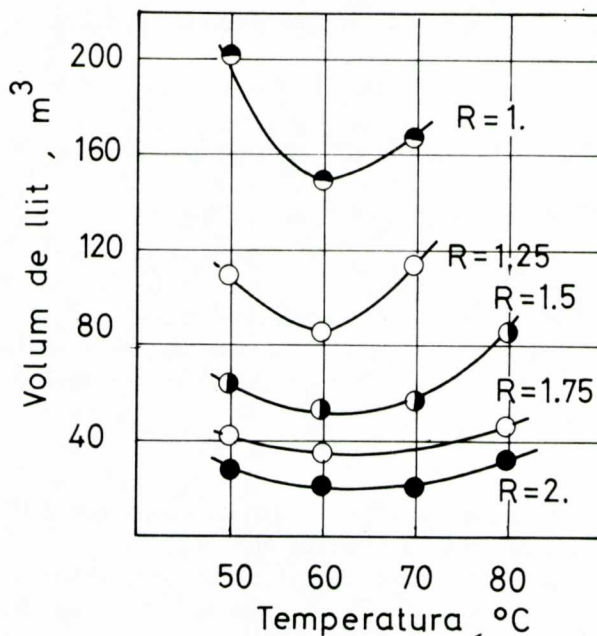


Figura 5. Efecte de la recirculació i la temperatura en el volum del reactor.

## BIBLIOGRAFIA

1. Enciclopedia Nacional del Petróleo. Petroquímica y Gas, Ed. Oligas, Madrid 1984.
2. ANDERSON, E., Chem. Eng. News, July 18 (1983).
3. ARCO Chemical Europe, Oxinol Technical Bulletin, England (1985).
4. Nuevas Plantas, Ing. Quim. 199, 20 (1985).
5. Nuevas Plantas, Ing. Quim. 207, 19 (1985).
6. Refining Handbook Issue, Hydroc. Proc. 61, 161, (1982).
7. HUNTER, D., Chem. Eng. Nov 24, 12 K (1986).
8. O'SULLIVAN, D. A., Chem. Eng. News, March 18 (1985).
9. Patent alemanya 2.538.036 (BASF).
10. Comunicació personal de C. W. HULS (1984).
11. US. Pat. 4.096.194 (Cities Services).
12. VALAIS, M., i BONNFAY, P. Chem. Eng. Progress, March Issue, 34 (1986).
13. CHARPENTIER, J. C. i FAVIER, M. AIChE Journal, 21, 1213 (1975).
14. CÁCERES, E., PUIGJANER, L. i RECASENS, F. Chem. Eng. Journal, 37, 43 (1988).
15. LEUNG, P., ZORRILLA, C., RECASENS, F. i SMITH, J. M. AIChE Journal, 32, 1839 (1986).
16. VELO, E., PUIGJANER, L. i RECASENS, F. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2224 (1988).
17. LEUNG, P., ZORRILLA, C., PUIGJANER, L. i RECASENS, F. J. Chem. Eng. Data 32, 169 (1987).